BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT [ETC.]

Deutsche Chemische Gesellschaft

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

ZEHNTER JAHRGANG.

JANUAR — JUNI.

BERLIN
FERD. DÜMMLERS VERLAGSBUCHHANDLUNG
HARRWITZ UND GOSSMANN
1877.

BERICHTE

DER

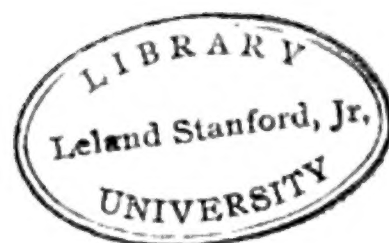
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

ZEHNTER JAHRGANG.

JANUAR — JUNI.

BERLIN
FERD. DÜMMLERS VERLAGSBUCHHANDLUNG
HARRWITZ UND GOSSMANN
1877.



Statuten
der
Deutschen Chemischen Gesellschaft
zu Berlin.

(Mit den in den General-Versammlungen vom 25. October, 11. December 1869, 23. Januar 1871 und 15. December 1873 beschlossenen Zusätzen und Veränderungen.)

A. Zweck und Rechte der Gesellschaft.

§ 1. Die Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin hat den Zweck, die Entwickelung des Gesammtgebietes der Chemie zu fördern.

Zur Erreichung dieses Zieles finden regelmässige Zusammenkünfte der Mitglieder statt, in denen Original-Arbeiten vorgetragen und andere Mittheilungen besprochen werden; es soll eine zur Benutzung der Mitglieder stehende Bibliothek der chemischen Fach-Literatur in möglichster Vollständigkeit beschafft und die Herausgabe der Verhandlungen der Gesellschaft durch den Vorstand in geeigneter Form bewirkt werden.

Die Nachsuchung der Rechte einer juristischen Person für die Gesellschaft bleibt vorbehalten.

B. Von den Mitgliedern, deren Aufnahme, Rechten und Pflichten.

§ 2. Die Gesellschaft besteht aus:

1) Ehrenmitgliedern,
2) in Berlin wohnenden Mitgliedern,
3) auswärtigen Mitgliedern,
4) Theilnehmern.

§ 3. Die Ehrenmitglieder, welche die Zahl von 30 nicht überschreiten sollen, werden durch zwei Drittel Majorität erwählt und in der jährlichen General-Versammlung ergänzt. Dieselben haben alle Rechte der Mitglieder ohne deren Pflichten. Es können für die Wahl derselben nur Vorschläge in Betracht kommen, welche, von mindestens 10 Mitgliedern unterstützt, bis 4 Wochen vor dem Wahltermine dem Präsidenten schriftlich eingereicht worden sind.

Ausser den einheimischen haben auch die auswärtigen Mitglieder das Recht an dieser Wahl theilzunehmen, welche für diesen Zweck versiegelte Stimmzettel, in mit ihrer Unterschrift versehenen Couverts, an einen der Secretaire vor dem Wahltermine einschicken. Der Wahltermin und die Liste der Vorgeschlagenen muss ihnen zu diesem Behufe spätestens 14 Tage zuvor mitgetheilt werden.

§ 4. Wer die Aufnahme in die Gesellschaft wünscht, muss sich von 2 Mitgliedern vorschlagen lassen.

Nach Verlesung in einer Sitzung wird in der darauf folgenden durch Kugelung über ihn abgestimmt.

Die Aufnahme erfolgt durch zwei Drittel der Stimmen der Versammlung.

Die Versammlung ist beschlussfähig bei Anwesenheit von 15 Mitgliedern.

§ 5. Mit der Anzeige der erfolgten Aufnahme wird dem neuen Mitgliede ein Exemplar der Statuten, ein Verzeichniss der Mitglieder und des Vorstandes, sowie eine Karte der Sitzungstage des laufenden Jahres zugestellt.

§ 6. Der Beitrag ist jährlich:
20 Mark für die einheimischen Mitglieder,
15 - - - auswärtigen - und die Theilnehmer.

Die Zahlung des Mitgliederbeitrags für das laufende Kalenderjahr erfolgt an den Schatzmeister praenumerando in jährlichen Raten. Neu aufgenommene Mitglieder zahlen den vollen Beitrag für das begonnene Gesellschaftsjahr.

Einheimische Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 300 Mark leisten, sind von allen weiteren Zahlungen frei; auswärtige erlangen dieselbe Freiheit von weiteren Zahlungen durch einmalige Zahlung von 200 Mark.

Wenn ein auswärtiges Mitglied durch Umzug zum einheimischen wird, so hat es eine weitere Zahlung von 100 Mark zu leisten.

§ 7. Die in Berlin ansässigen Mitglieder haben Stimmrecht, können die Bibliothek benutzen, Vorschläge zur Aufnahme neuer Mitglieder machen und erhalten ein Exemplar der Berichte regelmässig zugestellt, vom 1. Januar des Jahres der Aufnahme ab gerechnet.

§ 8. Den auswärtigen Mitgliedern wird je ein Exemplar der Berichte portofrei zugeschickt; dieselben können Vorschläge zur Aufnahme neuer Mitglieder schriftlich machen.

In die übrigen Rechte treten sie nur bei zeitweiligem — nicht länger als 6 Monate währendem — Aufenthalte in Berlin.

§ 9. Als Theilnehmer können auf ihren Antrag vom Vorstande diejenigen angenommen werden, welche sich vorübergehend in Berlin aufhalten und an den Sitzungen der Gesellschaft, sowie an der Benutzung der Bibliothek Theil zu nehmen wünschen.

Dieselben haben kein Stimmrecht, erhalten aber die Sitzungsberichte der Gesellschaft.

C. Von dem Vorstande der Gesellschaft.

§ 10. Die Leitung der Vereins-Angelegenheiten und die Verwaltung des Vermögens der Gesellschaft mit der Befugniss, rechtsverbindliche Beschlüsse für die Letztere in allen nicht ausdrücklich der Generalversammlung vorbehaltenen Angelegenheiten zu fassen, liegt einem Vorstande ob, welcher besteht aus:

1 Präsidenten,
4 Vice-Präsidenten,
2 Secretairen,
2 Vice-Secretairen,
1 Schatzmeister,
1 Bibliothekar und 5 einheimischen Ausschuss-Mitgliedern, denen bis zu 5 auswärtige hinzugefügt werden können.

Die Geschäfts-Ordnung des Vorstandes wird zur Kenntniss der Mitglieder gebracht.

§ 11. Die genannten Beamten werden in der jährlichen General-Versammlung, anfangs December, durch einfache Majorität mittelst Stimmzettel gewählt und treten am 1. Januar in ihre Functionen ein.

Bei Stimmengleichheit entscheidet das Loos.

§ 12. Alle ausscheidenden Vorstandsmitglieder sind ohne Beschränkung wieder wählbar.

§ 13. Wenn weder der Präsident noch einer der Vice-Präsidenten in der Sitzung anwesend ist, übernimmt ein anderes Vorstandsmitglied den Vorsitz.

§ 14. Die Secretaire, von denen zwei in jeder Sitzung anwesend sein sollen, haben folgende Functionen:

1) Die Correspondenz der Gesellschaft zu erledigen.
2) Das Protocoll der Sitzung zu führen und nach Genehmigung durch den Präsidenten der letzten Sitzung zum Drucke zu bringen.
3) Die einlaufenden Mittheilungen nach Genehmigung des Präsidenten vorzubringen.
4) Die Namen der neu vorgeschlagenen Mitglieder im Locale der Gesellschaft anzuheften und deren Wahl einzuleiten.

§ 15. Der Schatzmeister führt die Kasse der Gesellschaft und ist dem Vorstande verantwortlich.

§ 16. Dem Bibliothekar liegt die Ordnung der Bibliothek, die Beaufsichtigung der Räumlichkeiten und die Ueberwachung der auszuleihenden Bücher, sowie die Controle der zu versendenden und einlaufenden Journale ob.

D. Von den Sitzungen der Gesellschaft und des Vorstandes.

§ 17. Die Sitzungen der Gesellschaft finden, mit Ausnahme der Monate August und September, am 2ten und 4ten Montag jeden Monats statt.

Der gewöhnliche Verlauf derselben, der jedoch von dem Präsidenten nach Bedürfniss abgeändert werden kann, ist folgender:

Es wird:

1) das Protocoll der vorhergehenden Sitzung zur Genehmigung vorgelegt,
2) die Liste der neu vorgeschlagenen Mitglieder vorgelesen und
3) die Wahl der bereits Vorgelesenen vollzogen;

es folgen dann

4) Original-Mittheilungen, Berichte und Besprechungen derselben;

endlich werden

5) die Titel der für die nächste Sitzung angemeldeten Mittheilungen verkündigt.

§ 18. Zu diesen Sitzungen können von jedem Mitgliede zwei Besucher, deren Namen in ein eigens dazu ausliegendes Buch einzutragen sind, eingeführt werden; Einheimische aber nicht mehr als dreimal in demselben Jahre.

§ 19. Jährlich im December wird durch besondere Aufforderung des Präsidenten die ordentliche General-Versammlung berufen, zu welcher nur Mitglieder Zutritt haben.

In dieser Generalversammlung findet die Neuwahl der Vorstandsmitglieder und die Rechenschaftsablage seitens des Schatzmeisters sowie der übrigen mit der Verwaltung des Eigenthums der Gesellschaft betrauten Vorstandsmitglieder statt. Es wird eine Commission von drei Mitgliedern behufs Revision der Bücher und Entlastung ernannt.

Die Berufung der Mitglieder zur Generalversammlung, sowie alle in diesem Statut vorgeschriebenen Mittheilungen erfolgen mit der vollen Rechtsgültigkeit behändigter Einladungen, wenn sie vier Wochen vorher durch die Berichte der Gesellschaft veröffentlicht worden sind.

§ 20. Ausserordentliche General-Versammlungen kann der Vorstand jederzeit berufen; er ist dazu verpflichtet, wenn 25 Mitglieder unter Angabe der Gründe darauf antragen.

§ 21. Die Tagesordnung für die ordentlichen oder ausserordentlichen General-Versammlungen ist mit der Aufforderung bekannt zu machen. Die General-Versammlungen sind beschlussfähig bei Anwesenheit von 25 Mitgliedern.

§ 22. Zusammenkünfte des Vorstandes finden nach Bedürfniss vor den ordentlichen Sitzungen der Gesellschaft statt. Ausserdem kann der Vorstand jederzeit durch den Präsidenten zusammenberufen werden und soll der schriftlich geäusserte Wunsch dreier Vorstandsmitglieder den Präsidenten dazu verpflichten.

Der Vorstand ist beschlussfähig bei Anwesenheit von 7 Mitgliedern.

E. Von dem Verluste der Mitgliedschaft, Aenderung der Statuten und Auflösung der Gesellschaft.

§ 23. Ein Mitglied, welches nach zweimaliger schriftlicher Aufforderung noch mit der Zahlung des Beitrages im Rückstande bleibt, wird von der Liste gestrichen.

§ 24. Aus anderen Gründen kann ein Mitglied nur dann aus der Gesellschaft entfernt werden, wenn dem Vorstande ein von mindestens 3 Mitgliedern unterzeichneter Antrag zugeht, der Vorstand denselben für zulässig hält und die nächste General-Versammlung sich durch zwei Drittel Majorität dafür entscheidet.

Der Vorstand hat dem Betreffenden rechtzeitig vor der General-Versammlung Anzeige zu machen.

§ 25. Veränderungen der Statuten können nur durch Beschluss einer General-Versammlung erfolgen, wenn sie von mindestens zehn Mitgliedern beantragt sind; die darauf bezüglichen Anträge müssen 4 Wochen vorher durch den Vorstand den Mitgliedern mitgetheilt werden.

§ 26. Die Auflösung der Gesellschaft kann nur erfolgen, wenn sie von mindestens 50 Mitgliedern beantragt, der Antrag ordnungsmässig mitgetheilt und in einer General-Versammlung durch zwei Drittel Majorität angenommen worden ist.

Die Bestimmungen über die Verwendung des nach Ablösung aller Verpflichtungen verbleibenden Vermögens werden alsdann von derselben Generalversammlung mit einfacher absoluter Stimmenmehrheit getroffen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Verzeichniss

der

Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft

am 1. Januar 1877.

A. Ehren-Mitglieder.

Bunsen, R., Geh. Hofrath, Heidelberg (erwählt 13./1. 1868).
Wöhler, F., Geh. Medicinal-Rath, Göttingen (erwählt 13./1. 1868).
Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 12./12. 1869).
Kopp, Dr. H., Hofrath, Prof. a. d. Univ. Heidelberg (erw. 12./12. 1869).
Brodie, Bart., B. C., F. R. S., Brokham Warren, Reigate, London (erwählt 15./12. 1873).
Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università, Rom (erwählt 15./12. 1873).
Frankland, Prof. Ed., F. R. S., 14 Lancaster Gate, Hyde Park, London (erwählt 15./12. 1873).
Fresenius, Dr. R., Hofrath, Wiesbaden (erwählt 15./12. 1873).
Stas, Dr. J. S., Professor, Brüssel (erwählt 15./12. 1873).
Williamson, Dr. Al., Prof., F. R. S., University College, London W.C. (erwählt 15./12. 1873).
Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 15./12. 1873).
Zinin, Professor N., Mitglied der Kais. Akademie der Wissenschaften, Petersburg (erwählt 15./12. 1873).

B. Einheimische Mitglieder.

1. Ordentliche.

Arnheim, Moritz, Adalbertstr. 43. SO.
Ascher, Dr. M., Lindenstr. 41 II. SW.
Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74. SW.
Bannow, Dr. A., Köpnickerstr. 167 I. SO.
Baswitz, M., stud. chem., Neue Friedrichstr. 39. C.

Bayne, Herbert A., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Bendix, Joseph, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Bensemann, Dr. R., Carlstr. 21 III. NW.
Benzinger, Dr. Eduard, Grenadierstr. 35, III. C.
Beringer, A., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Sophienstr. 1a.
Beringer, E., Charlottenburg, Sophienstr. 1a.
Biedermann, Dr. Rud., Georgenstr. 34. NW.
Bischoff, Dr. C., Adalbertstr. 26 3 Tr. SO.
Blumenthal, Dr. M., Grossbeerenstr. 26 II. SW.
Brandt, Dr. C., Maison de Santé, Schöneberg bei Berlin.
Braun, Dr. O., Fabrikant, Moabit 91—92. NW.
Brix, Dr. W., Charlottenburg, Berlinerstr. 14 II.
Buckney, Eduard, Zimmerstr. 81. SW.
Bücking, Dr. Rudolf. Georgenstr. 34. NW.
Burg, Dr. O., am Karlsbade 10 I. W.
Byk, Dr. H., Kastanien-Allee 10. N.
Caspari, Dr. P., Charlottenstr. 82. SW.
Čech, Dr. C.O., Privat-Doc. a. d. Gewerbeakademie, Hegelplatz 1. NW.
Cohn, Dr. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. W.
Conen, Dr. J., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Dangel, Stanislaus v., stud. chem., p. Adr. Musik-Director Kentsch, Wörtherstr. 4. N.
Darmstädter, Dr. L., Charlottenburg, Salzufer 8.
Delbrück, Dr. Max, Magdeburgerstr. 36. W.
Doebner, Dr. O., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Dulk, Dr. S., Assistent am Laboratorium der Geolog. Landesanstalt, Anhalterstr. 3. SW.
Eichhorn, Professor H., Dorotheenstr. 38/39. NW.
Erdmann, Dr. E. O., Docent, Schmidstr. 18. SO.
Fieberg, Dr. E., Ziegelstr. 19 III. N.
Finkener, Dr. R., Professor, Flottwellstr. 14. W.
Franck, Dr. A., 80 Leibnitzstr., Charlottenburg.
Frerichs, Dr. med. F. T., Geh. Medicinalrath, Bismarckstr. 5. NW.
Friedburg, Dr. L. H., (Fabrik v. Heyl & Co.) Martiniquenfelde. NW.
Friedländer, Dr. Heinrich, Kronen-Apotheke, Friedrichstr. 160. W.
Friese, Dr. Paul, Leipzigerst. 14, W.
Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 2,4. N.
Fuchs, Dr. Fried., Chem. Laboratorium d. Thierarzneischule.
Gabriel, Dr. S., Auguststr. 60 II. N.
Genz, Dr. B., Michaelkirchplatz 18 III.
Geyger, Dr. A., Chem. Fabrik am Wiesen-Ufer v. d. Schles. Thor. SO.
Giesel, F., Assistent am Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Fehrbellinerstr. 89 part. N.
Goldschmidt, Carl, Stud., Plan-Ufer 93. SO.

Goldschmidt, Dr. M., Gitschinerstr. 91. SW.
Grodzki, M., Schlesischestr. 13/14. SO.
Gröner, J., Fabrikbesitzer, Köpnickerstr. 74. SO.
Grüne, W., Chemiker, Wasserthorstr. 10. S.
Hasse, Georg, stud. ph., Georgenstr. 34. NW.
Hauchecorne, W., Bergrath, Enkeplatz 4. SW.
Hellon, Rob., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Heller, Dr. Alwin, Schönhauser Allée 8. N.
Herrmann, C., Melchiorstr. 35 I. SO.
Herzfeld, Herm. stud. ph., Oranienburgerstr. 31. N.
Herzog, Dr. G., Fabrikdirector, Hermsdorf bei Berlin.
Heyl, G. F., Fabrikbesitzer, Charlottenburg.
Hirsch, Rob., Potsdamerstr. 113 Villa II. W.
Hoermann, Dr. J., Lustgarten 3. C.
Hofmann, A. W., Geh. Rath u. Professor, Dorotheenstr. 10. NW.
Hoffmann, Dr. M., Köpnickerstr. 7 I. SO.
Holtz, Adolf, stud. chem., Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.
Holtz, J. F., Director d. chem. Fabrik (v. E. Schering), Fennstr. 11/12. N.
Hülsberg, G., Apotheker, Allg. Städt. Krankenhaus, Friedrichshain. [NO.
Hüssener, Dr. H., Potsdamerstr. 92. W.
Jacobsen, Dr. E., Bernau.
Jaffé, Dr. B., Königgrätzerstr. 26. SW.
Janke, J., Königl. Charité. NW.
Kade, R., Elisabethufer 34. SO.
Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. NW.
Keferstein, C., Kaufmann, Oranienstr. 101/2. SW.
Kempf, Dr. Th., Müllerstr. 170 part. N.
Kerl, Dr. B., Professor a. d. Bergakademie, Potsdamerstr. 2. W.
Klein, Friedr., Thiergartenstr. 31. W.
Klobukowski, Ladislaus, Schumannstr. 15 I, NW.
Koehler, P., Chemiker, Amalienstr. 14, III. C.
Königsberger, Alfred, Artilleriestr. 6. N.
Koerner, Dr. Georg, Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.
Krämer, Dr. G., Schlesische Str. 15/16. SO.
Kretschmer, Heinr., Univers. Laboratorium, Georgenst. 34. NW.
Krieger, Jos., Assistent am Org. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.
Kunheim, Dr. H., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 26. SW.
Kunheim, Dr. L., Geh. Commerzien-Rath, Lindenstr. 26. SW.
Landshoff, Ludwig, stud. ph., Bellevuestr. 12. W.
Laufer, Dr. Ernst, Kgl. Geolog. Landesanstalt, Anhalterstr. 3. SW.
Lenssen, E., Rosenthalerstr. 30 II. C.
Levinstein, M., Brüderstr. 2. C.
Lewy, Leo, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.

Lieber, K., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Berlinerstr. 87b, 1 Tr.
Liebermann, Dr. C., Professor an der Gewerbe-Akademie, Matthäikirchstr. 29. W.
Liebreich, Dr. O., Professor a. d. Universität, Louisenstr. 25. NW.
Lincke, Paul, Stralauerstr. 54. C.
Lohse, Dr. E., Jägerstr. 46. W.
Lorenz, Dr. C., Behrenstr. 49. W.
Marasse, Dr. S., Lennéstr. 7. W.
Martius, Dr. C. A., Fabrikbesitzer, Behrenstr. 69 1 Tr. W.
Matsmoto, Kaeta Ukimori, Stud. phil., aus Japan, Universitätsstr. 3 I. [NW.
Melms, Dr. F., Chem. Fabrik, Köpnickerstr. 182/183. SO.
Mendelsohn, Benno, Georgenstr. 34—36. NW.
Mendelssohn-Bartholdy, Dr. P., Fabrikbes., Wilhelmstr. 90. W.
Meyer, C. W., Hütten-Ingenieur, Schlesischestr. 18/19. SO.
Meyer, Gust., Assistent am anorg. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.
Meyer, P., Stud. phil., Bellevuestr. 12. W.
Michael, Arthur, Behrenstr. 14 III. W.
Michaelis, Dr. Hugo, Potsdamerstr. 134a. W.
Mühsam, S., Apotheker, Potsdamerstr. 106b. W.
Mulert, R., Chemiker, Steglitzerstr. 61 part. W.
Müller, Dr. D., Königin-Augustastr. 8. W.
Müller, Dr. A., Professor, Elisabethufer 27. SO.
Munk, Dr. H., Professor, Linkstr. 21. W.
Münke, Dr. R., Rosenthalerstr. 40. C.
Nagai, Nagajosi, Georgenstr. 34/36. NW.
Norton, Dr. Thom. H., Georgenstr. 34. NW.
Oppenheim, Dr. A., Prof. a. d. Univ., Lützowplatz 14. W.
Oppenheim, O. A., Rittergutsbes., Rüdersdorf bei Berlin.
Oppermann, Dr., Charlottenburg. Leibnitzstr. 87.
Orth, Dr. Alb., Professor, Wilhelmsstr. 43. S.
Paul, Dr. Richard, Neue Wilhelmstr. 9 I rechts. NW.
Petri, Dr. F., Melchiorstr. 30 II. SO.
Pfaff, Dr. Siegfried, pr. Adr. Kunheim's Chemische Fabrik, Bergmannstr. 2. SW.
Philipp, Dr. Jul., Barnimstr. 50 I. NO.
Pinner, Dr. A., Thierarzneischule, Philippstr. 13. NW.
Plath, H., Stud. chem., Alexanderstr. 36a III links. C.
Polakowsky, Dr. H., Auguststr. 49 I. C.
Pringsheim, Professor N., Bendlerstr. 13. W.
Proskauer, Bernh., Chemiker, Beuthstr. 12. SW.
Rammelsberg, Dr. C., Professor, Ritterstr. 36. S.
Rathke, Carl, Apotheker, Alexandrinenstr. 41. S.
Reichenheim, Dr. G., Fabrikbesitzer, Burgstr. 16. C.

Reichert, G., Fabrikbesitzer, Hagelsbergerstr. 6. SW.
Reimann, Dr. M., Holzmarktstr., Ecke Andreasstr. O.
Reimer, Carl, stud. ph., Hafenplatz 3. SW.
Richter, Chemiker, Magazinstr. 6, Charlottenburg.
Rohrbeck, Dr. Herm., Kurstr. 51 I. C.
Rüdorff, Dr. F., Professor, Annenstr. 58. SO.
Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Erkner bei Berlin.
Salkowski, Dr. E., Professor im Patholog. Institut der Kgl. Charité. [NW.
Salzmann, Dr. M., Kurfürstenstr. 170. W.
Saradjef, Dr. D., Markthalle C. II.
Sarnow, Dr. C., Königl. Porzellanmanufactur im Thiergarten. W.
Schacht, Dr. C., Apotheker, Friedrichstr. 153a. NW.
Schad, Dr. L., vor dem Schles. Thor, a. d. Treptower Brücke. SO.
Schädler, Dr. C., Puttkammerstr. 13. SW.
Schäffer, Dr. L., Invalidenstr. 94. NW.
Scheeffer, Dr. Gust. A., Blumenstr. 7a. O.
Scheibler, Dr. C., Alexandrinenstr. 24. SW.
Schellbach, Dr. C. W. P., Langestr. 31. O.
Schellbach, Dr. H., Oberlehrer am Friedr.-Gymnas., Albrechtstr. 21. [NW.
Schering, Ernst, Commerzienrath, Fennstr. 11/12. N.
Schiffert, N. H., Fabrik-Director.
Schneider, Dr. E. R., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 25. NW.
Schober, J., Mechaniker, Adalbertsstr. 35. SO.
Schotten, Carl, Georgenstr. 34. NW.
Schwalbe, Dr. B., Professor, Albrechtstr. 12a part. NW.
Schwanneke, Dr., Landsbergerstr. 33. NO.
Schwarzer, Friedr., stud. chem., Höchstestr. 13 III. NO.
Schwebel, Paul, Magazinstr. 16 III. O.
Seger, Dr. H., Kesselstr. 7. N.
Seligsohn, Dr. M., Alexandrinenstr. 31. S.
Sell, Dr. E., Professor a. d. Universität, Friedrichstr. 105b. N.
Siemens, Dr. Werner, Markgrafenstr. 94. SW.
Siepermann, Dr. W., Univers.-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Sonnenschein, Dr. F. L., Prof. an der Universität, Klosterstr. 72. C.
Stephan, O., Fabrikbesitzer, Schlesischestr. 31. SO.
Tauber, Dr. E., Pharmakol. Institut, Louisenstr. 35. NW.
Tieftrunk, Dr. F., Chemiker d. Städt. Erleuchtungswesens, Müllerstrasse 184. N.
Tiemann, Dr. Ferd., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Vogel, Dr. H., Prof. a. d. Gewerbe-Akademie, Regentenstr. 24. W.
Vortmann, Georg, Chemiker, Poststr. 1 IV rechts. C.
Wahnschaffe, Dr. Felix, Anhalterstr. 3 II. SW.
Waldstein, Dr. Martin E., organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.

Websky, Prof. C. F. M., Königin-Augustastr. 34. W.
Weyl, Dr. W., Weissenburgerstr. 68.
Wichelhaus, Dr. H., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 33. NW.
Windecker, Dr. L., Kottbuserstr. 14. SO.
Wittelshöfer, Dr. Paul, Oranienburgerstr. 5. N.
Wirth, Herm., Sebastianstr. 70 III links. S.
Wydler, Wilh.
Zierold, Dr. G., Communication am Neuen Thor 1 II. NW.
Ziureck, Dr. O., Oranienstr. 127. S.

2. Ausserordentliche.

Adair, Alfred, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Barnes, R. L., Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.
Dehmel, Dr. Boleslav, Linienstr. 123 I. N.
Förster, Dr. O., Kalkscheunenstr. 3. N.
Helkenberg, Emil, Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.
Hunnius, Herm., Ziegelstr. 19 III links. N.
Landgrebe, Oscar, Oranienburgerstr. 64. N.
Simpson, W. S., Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.
Stackmann, Wilh., Dorotheenstr. 94 III. NW.
Thomsen, Alonzo L., Friedrichstr. 171 III. W.
Typke, Paul Geo. W., Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.

C. Auswärtige Mitglieder.

1. Ordentliche.

Abel, Professor F., F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich S. E.
Abeljanz, Dr. H., Zürich.
Abresch, A., Darmstadt.
Adlerskron, H. Behaghel von, Untere Marsch 25. Göttingen.
Ador, E., Professor, Genf.
Aeby, Dr. Carl, Docent, Neusätze 4, Basel.
Aguiar, A. A. de, Professor am Polytechnicum, Lissabon.
Ahrens, Dr. W., Oberlehrer a. d. Realschule I. Ord., Osterode a. Harz.
Akestorides, Theagenes, Unzular 3, Constantinopel-Scutari.
Alander, Bruno, Stud. chem., Seltersberg 3 E, Giessen.
Alberti, R., Regierungsstr. 1, Magdeburg.
Albrecht, Dr. M., Dir. d. Paraffin- u. Mineralölfabrik Aussig a. E.
Alexeyeff, P., Professor a. d. Universität, Kiew (Russland).
Alker, F., Chemiker, Zollstr. 25 II. Neisse.
Allihn, Felix, Laboratorium des Prof. Wiedemann, Leipzig.
Althaus, Bernhard, Archivstr. 1, Hannover.
Ambros, Alois, Zuckerfabrik, Dahmen bei Teterow.

Ambühl, Dr. G., Untere Linsebühlstr. „zur Sternau", St. Gallen.
Ammon, Georg, Ludwigstr. 16/0, München.
Anders, E., Director d. Zuckerfabrik u. Raffinerie v. Werner's Wwe. & Erben in Leśmierz bei Lentschütza per Kutno, Gouvern. Warschau.
Andreoni, J. Gustav, 10 Via barlo Alberto, Torino, Italien.
Annaheim, Dr. J., Winterthur.
Anschütz, Dr. Rich., Chem. Institut, Poppelsdorf bei Bonn.
Apjohn, Rich., Caius College, Cambridge.
Appenzeller, H., per Adr. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
Archbold, Dr. George, St. Faith's Lane, Norwich, England.
Arche, A., Techniker, Graben 16, Wien I.
Arendt, Dr. R., Lessingstr. 2, Leipzig.
Armstrong, H. E., London-Institution, Finsbury Circus, London.
Arndt, Dr. Ad., Chem. Fabrik, Einergraben bei Barmen.
Aronheim, Dr. B., Assistent, Hirschstr. 1 C, Tübingen.
Arzberger, Ed., Fabrikdirector, Adr. Fr. Eichel, Eisenach.
Arzruni, Dr. A., Mineralog. Institut d. Universität, Strassburg i. E.
Atkinson, Dr. E., Professor, Military College, Sandhurst.
Atkinson, R. W., Town Hall Buildings, Newcastle on Tyne, Engl.
Atterberg, Dr. A., Upsala.
Auerbach, Gustav, care of Brooke, Simpson & Spiller, Greenford Green, Harrow, Middlesex.
Augustin, W., Stud. chem., Osteroderstr. 554, Clausthal.
Austen, Peter Townsend, P. O. Box 130. Stapleton P. O., Staten-
Babo, Hofrath Dr. von, Freiburg i. B. [Island, New-York.
Bach, Dr. O., Königstr. 5, Leipzig.
Bachmeier, Eugen, Assistent am Chem. Labor. der Industrieschule,
Baessler, Paul, Stud. chem., Sidonienstr. 25, Leipzig. [Nürnberg.
Baeyer, Dr. A., Professor, Arcis-Str. 32, München.
Bagh, Dr. Al. von, Gr. Offizierstr. Haus 16, St. Petersburg.
Ballo, Dr. M., Lehrer der Chemie an der Ober-Realschule, Pesth.
Bandrowski, Ernst v., Universitäts-Laboratorium, Lemberg.
Bantlin, Dr. Aug., 26 Schiffleutstaden. Strassburg i. E.
Barac, Milutin, Wagenmannsche Kerzenfabrik, Himbergerstr., Wien.
Barbaglia, Dr. G. A., Professore di Chimica farmaceutia nella Università, Pisa.
Barbieri, Joh., Assistent a. Agric.-chem. Laborat., Oberstrass — Zürich.
Barker, Dr. G. F., Prof., University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.
Barnes, Hy. J., Phoenix Chemical Works, Hackney Wick, London.
Barnes jr., J., Dyke Nook, Accrington, Lancashire, England.
Barrelet, Bernard, Préparateur, Laboratoire de chimie communal Mülhausen i. Els.
Barry, Dr. T. D., Grad Steg 5, Niederlössnitz bei Dresden.

Barth, Dr. L. von, Professor, Wasagasse 9, Wien IX.
Barth, Dr. Max, Chemiker, Untere Marschstr. 14, Göttingen.
Bartz, Dr. W., Hamersleben bei Wegersleben.
Basarow, Dr. A., Universität, Kiew.
Bäsecke, Dr. H., Martini-Apotheke, Braunschweig.
Bauer, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Wien.
Baumann, Dr. E., Physiol.-chem. Institut, Strassburg, Els.
Baumhauer, Dr. H., Lüdinghausen, Westphalen.
Baumstark, Dr. F., Privat-Docent, Universität, Greifswald.
Baur, Dr. Rich., Professor, Blaubeuren bei Ulm i. Württ.
Bayer, F., Alizarinfabrik, Elberfeld.
Baynes, James, Analytical Chemist, Hull.
Beck, Carl, Universitäts-Laboratorium, Tübingen.
Becke, Dr. W. von der, pr. Adr. Schöneberg & Hufschmidt, Elberfeld.
Becker, Dr. Franz, Spiegelstr. 24, Nordhausen.
Becker, Th., Chemiker, Alt-Ranft b. Freienwalde.
Beckmann, J., Chemiker (F. Bayer's Alizarinfabrik), Elberfeld.
Bedson, P. Philipps, 144 Meckenheimerstr., Bonn.
Beese, E., Apotheker, Königslutter bei Braunschweig.
Behr, Dr. A., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co., 106 Wallstr., New York.
Behrend, Fr., Unterkaltenbacher Hütte bei Engelskirchen.
Behrmann, Th., Cand. chem., Petersburger Vorstadt, Luworowstr. 25a, [Riga.
Beilstein, Professor F., technol. Institut in Petersburg.
Beketof, Prof. N., Charkow.
Bell, Dr. Chichester A., 61 Harcourtstr., Dublin.
Belli, L., Laboratorium des Polytechnicum, München.
Bemmelen, Dr. J. M. van, Leiden, Holland.
Bender, Dr. Ph., Fabrikbesitzer, Monzingen bei Kreuznach.
Bender, Dr. R., Apotheker, Coblenz.
Bender, Dr. Carl, Speyer.
Benedict, Dr. Rudolph, Hegelgasse 21, Wien.
Bennemann, Emil, Oberbadgasse 8, Heidelberg.
Bente, Dr. F.
Berend, Dr. M., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig.
Berger, Johannes, Chem. Laborat. des Polytechnicums Zürich.
Bergmann, E., Doos bei Nürnbberg.
Berlien, Dr. E., Finkenstrasse, Altona.
Bernhardi, Dr. R., Chem. Fabrik, Stassfurt.
Bernthsen, Dr. August, Coblenzerstr. 53, Bonn.
Bertels, Dr. G. A., 6 Theaterstr., Riga.
Bertram, Jul., Assistent a. landw.-physiol. Institut, Lindenau b. Leipzig.
Best, Dr. Max, Kaiserslautern in Rhein-Bayern.
Beuttel, Dr. G., Apotheker, Rheinbischofsheim.

Beyer, Dr. Al., 166 Boulevard Leopold, Antwerpen.
Bibra, Ernst Freiherr von, Bergstr. 7, Nürnberg.
Bidtel, Dr. Jul., Cölln bei Meissen.
Billeter, Dr. Otto, Professor, Neuchâtel, Schweiz.
Binder, Otto, Hildegardstr. 2/0, München.
Bindschädler, R., Chemiker, Basel.
Binswanger, S., Spitalstr. 23, Erlangen.
Birner, Dr. H., Professor, Regenwalde (Pommern).
Birnbaum, Dr. K., Prof., Polytechn. Carlsruhe.
Bittmann, Dr. C., Zuckerfabrik, Züttlingen in Württemberg.
Blaikić, J. Adrian, 9 Palmerston Road, Edinburgh.
Blankenhorn, Ernst, chem.-phys. Laborat. d. Prof. Wiedemann, [Leipzig.
Blankenhorn, Dr. A., Carlsruhe.
Blas, Professor Ch., Löwen (Belgien).
Blatzbecker, Dr. Aug., Bibergasse 3, Frankfurt a. M.
Blochmann, Dr. R., per Adr. K. Oehler, Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M.
Blomstrand, Professor C. W., Lund (Schweden).
Bodenbender, Dr. H., Direct. der Zuckerfabr., Wasserleben.
Bodewig, Dr. C., Elogius Platz 10, Cöln.
Boedecker, Dr. C., Professor, Göttingen.
Böckmann, Dr. A., Chemiker, Basel.
Böhler, Dr. Otto, Kärnthnerstr. 55, Wien I.
Böhm, Dr. Jos., Prof., Reitergasse 17, Josefstadt Wien.
Böhme, Theodor, Chemiker, Wittgensdorf bei Chemnitz.
Böhringer, Dr. Ad., Kepplerstr. 26, Stuttgart.
Börnstein, Ernst, stud. chem., Markt 29, Bonn.
Böttger, Professor R., Frankfurt a. M.
Böttinger, Dr. Carl, Chemisches Laboratorium, Bonn.
Boguski, Joseph von, Chem. Univers.-Laboratorium, St. Petersburg.
Bohlen, W. F. A., pr. Adr. Renard, Villet & Bunand, Cité Lafayette, [Lyon.
Bolas, Th., Stanley House, Turnham Green, London.
Bolle, Johann, Leiter des Versuchs-Station, Görz.
Bollert, A., Lehrer an der Gewerbeschule, Stettin.
Bolton, Dr. C., Columbia College, New-York.
Bonière, Alb., 18 Rue de la Brasserie, Havre, Frankreich.
Bonné, Dr. Julius, Winkel a. Rhein.
Born, Dr. Osc., Langestr. 63 part., Stuttgart.
Bornemann, F., Verden an der Aller.
Bornemann, Wilh., Neckarstr. A 9, Tübingen.
Bornträger, B., Fabrikant, Osterode am Harz.
Borodin, A., Professor a. d. med.-chir. Akademie, Petersburg.
Bosscha, J., Universitäts-Laboratorium, Leiden.
Bosse, Aug., Director der Zuckerfabrik Weissenfels.
Bowen, Hy. C., 238 East 49th Str., New-York.

Bräuniger, Wilh., Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Brakebusch, Dr. H., Besitzer d. Dr. Sonder'schen Apotheke i. Hambrg.
Brand, Jos., Chem. Laboratorium des Polytechnic. München.
Brandenburg, Rud., École de Pharm., Place du Tunnel 8, Lausanne.
Brass, Hermann, Hohenstadt in Mähren.
Braun, Dr. F., Weststr. 89 part, Leipzig.
Braun, R., Chemiker, adr. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln.
Braunstein, J., Zuckerfabrik, Czersk bei Grujec, via Warschau.
Bredt, Dr. Paul, pr. Adr. Otto Bredt & Co., Barmen.
Breidtenbach, Herrm., Fabrikbesitzer, Ehrenfeld bei Cöln.
Brenken, Dr. O., Königstr. 2b, Cöln.
Brimmer, Dr. Carl, Agric.-chem. Versuchs-Station, Münster.
Broglie, A., Stud. chem., Zähringerstr. 28, Carlsruhe.
Brouwer, Rz. Dr. P., Lehrer d. Chemie a. d. höheren Bürgerschule, [Deventer.
Brown, Horace J., Highstr., Burton on Trent.
Brown, Fr., 83 Adelaide Road, Haverstock Hill, London.
Brown, A. Crum, Professor, Universität, Edinburgh.
Brückner, Dr. A., Rothestr. 23, Göttingen.
Brügelmann, G., Hofgartenstr. 1, Düsseldorf.
Brühl, Dr. Jul. W., Privat-Docent u. Assistent a. Polytechnicum Aachen
Brüning, Dr. A., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.
Brunbauer, Jos., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.
Brunck, Dr. H., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.
Brunnengräber, Dr. Christ., Apotheker, Rostock.
Brunner, Dr. Heinr., Professor, Avenue Villamont 6, Lausanne.
Brunner, Jos. C. A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Bruylants, Gustav, Univers.-Laboratorium, Löwen.
Buchanan, J., Chemiker, 10 Murray Place, Edinburgh.
Buchenau, Dr. F., Prof., Director d. höher. Bürgerschule, Bremen.
Buchner, Dr. Max, Prof. a. d. steyerm. landsch. Oberrealschule zu Graz.
Buchner, Dr. L. A., Prof., Universität, München.
Büchner, Dr. Ernst W., Pfungstadt bei Darmstadt.
Bührig, Dr. H., Wassilji Ostrow, Koschewennaja Linie 36, Zitzfabrik [Lytsche, St. Petersburg.
Buff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld.
Bulk, Dr. C., Lehrer, Gewerbschulstrasse 43, Barmen.
Bullock, John Lloyd, 3 Hannoverstr., London W.
Bum, Heinr., stud. chem., technische Hochschule, Brünn.
Bunge, Dr. Gust., Docent der Physiologie, pr. Adr. Prof. emer. Dr. Alex. von Bunge, Dorpat.
Bunte, Dr. H., Docent am Polytechnicum, München.
Burg, Dr. E. A. van der, Leuwarden, Holland.
Burghard, Dr. Aug., pr. Adr. Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigs-[hafen.
Buri, Dr., Schiffleutstaden 40, Strassburg, Els.
Burr, E. C., 617 Clay Street, San Francisco (Californien).

Busse, Ernst, Assistent am Chem. Laborat. d. Polytechn., Hannover.
Cabot jr., S., 11 Park Square, Boston, Mass.
Carbach, Dr. A., Judengasse 20, Coblenz.
Carl, Friedrich, Assistent, Polytechnicum, München.
Carnelley, Thomas, Fern Lea, Fallowfield, Manchester.
Carstanjen, Dr., Professor, Sidonienstr. 5, Leipzig.
Cartmell, Roland, Burton on Trent.
Caspary, Dr., Düren.
Caventou, E., 51b rue St. Anne, Paris.
Chambon, Dr. Ed., Jena.
Chandler, E. F., School of Mines, corn. 49th Str. & 4th Ave, New-York.
Chattopádhyáy, Aghornàth (aus Calcutta), 6 Gardeners Crescent, Edinburgh.
Chojnacki, Dr. K., Troitzkij Pereulok 26, Wohn. 12, St. Petersburg.
Christel, G., Apotheker, Lippstadt (Westphalen).
Christenn, Gust., Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Christomanos, A., Professor, Universität, Athen.
Christopher, George, University College, London W.C.
Cillis, Peter, adr. Cillis & Co., Karlsruhe.
Claësson, Dr. Peter, Docent an der Universität, Lund.
Claisen, Dr. B., bei Höning, 91 Meckenheimerstr., Bonn.
Clarke, J. W., University, Cincinnati, Ohio.
Classen, Dr. A., Polytechnicum, Aachen.
Claus, Dr. A., Professor an der Universität, Freiburg (Breisgau).
Clausnizer, F., Chem. Laboratorium des Polytechn., München.
Cleminshaw, E., Belvidere, London S.E.
Clemm, Dr. Ad., Fabrikdirector, adr. G. C. Zimmer in Mannheim.
Clemm, Dr. Carl, Fabrikdirector, Ludwigshafen a. R.
Clemm, Dr. Conr., Promenadenstr., Darmstadt.
Clercq, D. de, Rapenburg, Leiden, Holland.
Clermont, Ph. de, Chemiker, Boulevard St. Michel 8, Paris.
Cleve, Dr. P. F., Professor an der Universität Upsala.
Clowes, Frank, 29 Eden Grove, Holloway, London N.
Cohen, Dr. E., Docent, Univers.-Laborat., Heidelberg.
Cohen, Dr. J., Fabrikdirector, Keizersgracht RR. 188, Amsterdam.
Cole, Granville, 12 Thalstr., Freiburg (Breisgau).
Collmann, Apotheker, Gelnhausen (Hessen-Nassau).
Conrad, Dr. M., Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Coppet, Dr. L. C. de, Villa Irène, Aux Baumettes, Nice, Alpes maritimes, France.
Coray, Dr. Balthasar, Chemiker in d. Chem. Fabrik, Oravicza i. Banat.
Cossa, Dr. Alph., Direttore della Stazione sperimentale d'Agricoltura, Torino (Italia).
Councler, Constantin, Laborator. des Prof. Wiedemann, Leipzig.

Cournault, A., Brunswick Villas 3, Kew Bridge, London W.
Couvée, Dr. J. J., Breda, Holland.
Cramer, Dr. Emil, Fabrikbesitzer, Mockau bei Leipzig.
Cronander, Dr. A. W., Docent an der Universität, Upsala.
Cunze, Dr. D., Director, Waghäusel (Baden).
Cyriax, Julius, 16 Colemanstr., London E. C.
Czudnowitz, Dr. Cas., Insterburg.
Dahl, Dr. E., adr. Dahl & Co., Barmen.
Darby, Stephen, 140 Leadenhallstr., London E. C.
Daube, Dr., Actien-Gesellsch. f. Theerindustrie, Braunschweig.
Dawson, Dan., Milnesbridge, Huddersfield, England.
Debus, Dr. H., Professor a. Guys Hospital, London.
Dechend, Dr. F. von, Poppelsdorfer Alle 94, Bonn.
Deering, W. H., Royal Arsenal, Chem. Depart., Woolwich.
Dehn, Dr. Fr., Actien-Zuckerfabrik, Söllingen bei Jerxheim.
De La Rue, Dr. Warren, F. R. S., 110 Bunhill Row, London E. C.
Dellinghausen, Baron N. von, Gut Kattintack, bei Katharinen, Station der Baltisch. Eisenbahn. [Edinburgh.
Delitsch, Gottfr., Chemist, care of T. & H. Smith & Co., 21 Duke St.,
Demel, Wladimir, Assistent der technischen Hochschule, Technikerstrasse 13, Wien IV.
Demole, Dr. E., Chimiste, Vevey.
Diehl, Dr. C., adr. K. Oehler, Offenbach.
Diehl, Dr. Oscar, 17 Lüperzenderstr., M. Gladbach.
Diepenbroick, Dr. W. von, Zuckerfabrik Greussen i. Thür.
Dietrich, Georg, Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.
Dittler, Dr. G. Aug., Dornholzhausen bei Homburg v. d. H.
Dittmann, G., Lange Gasse 7, Breslau.
Dittmar, W., Professor, Andersonian University, Glasgow.
Dohme, Ferdinand, Chemiker, Kl. Wieden bei Rinteln a. W.
Domac, Julius, Universitäts-Laboratorium, Wien.
Domeyer, Albert, 47 Basinghall Str., London.
Donath, Dr. Julius, Chem. Laborat. des Polytechn. Gratz.
Doremus, Dr. Ch. A., 70 Union Place, New-York.
Dorn, Dr. Johannes, 30 Seestr., Stuttgart.
Dorn, Ludwig, Univers.-Laboratorium, Tübingen.
Dorp, Dr. W. A. van, Singel 248, Amsterdam.
Dörrenberg, Dr. O., Betriebs-Director d. Chem. Industrie, Schalke i. W.
Doyer sen., J. W., Hoogewoerd, Leiden.
Drebes, Franz, Univ.-Laboratorium, Greifswald.
Drechsel, Dr. E., Physiologisches Institut, Leipzig.
Drehschmidt, Heinr., pr. Adr. Vorster & Grüneberg, Kalk b. Cöln a. R.
Driessen, Paul, Technicum, Frankenberg in Sachsen.
Droncke, Dr. F., Bockenheim bei Frankfurt a. M.

Dubois, Ed., Répétitor an der Ingenieurschule, Gent.
Dunklenberg, R., adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
Dupré, A., Chemiker, Kalk bei Cöln a. R.
Dupré, Dr. Aug., Professor, Westminster Hospital, London.
Dupré, Felix, Directeur de l'usine de Thomas Frères, Neuville sur Saône.
Dürse, M., Fabrikbesitzer, Magdeburg.
Durrwell, Eugen, Chemiker bei Herrn Carrey, Saida, Prov. Oran, Algier.
Duve, Dr. A., Adler-Apotheke, Metz.
Dyckenhoff, Carl, stud. chem., 53 Meckenheimerstr., Bonn.
Eaton, Miss Maria S., Lehrerin d. Naturw., Wellesley-College, Wellesley, Mass.
Ebell, Dr. Paul, Assistent am techn. Laboratorium, Braunschweig.
Eberhardt, Dr. C., Ostallee 142b, Crefeld.
Ebert, Dr. Robert, Staats-Apotheke, Bern.
Eberwein, A., pr. Adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
Ebrard, Rud., Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Ebstein, Professor W., Göttingen.
Edzardi, Conrad, Grenzstr. 3, Leipzig-Reudnitz.
Eghis, A., adr. B. Eghis Wwe. & Söhne, Odessa.
Egli, Friedr., Neumarkt 23, Zürich.
Egli, Walter, Assistent a. chem. techn. Laborator. d. Polytechnicum, Zürich.
Egyleti, Joh., Pharmaceut, Chem. Laboratorium, Pesth.
Ehrhardt, Dr. W., Assistent am Univers.-Laboratorium, Heidelberg.
Ehrlich, Dr. L., Laboratorium des Prof. Wiedemann, Leipzig.
Eisenlohr, H., Chemiker bei C. F. Böhringer, Mannheim.
Eissfeldt, Dr. H., Director der Zuckerfabrik, Schladen, Hannover.
Eitner, Wilh., Director der Versuchs-Station für Leder-Industrie, Gumpendorferstr. 89, Wien VI.
Ekstrand, Dr G. Å., Docent der Universität Upsala.
Elb, Fabrikbesitzer, Blasewitz bei Dresden.
Elbers, Dr. Ch., Firma Gebr. Elbers, Hagen in Westf.
Emde, Dr. B., Physical. Institut, Freiburg i. Br.
Emmerling, Dr. A., adr. Magius, Holstenstr. 8, Kiel.
Emmerling, Dr. Oscar, Bendeleben bei Frankenhausen i. Thür.
Engelbrecht, Dr., Assistent am Universitäts-Laboratorium, Kiel.
Engelhorn, Friedr. stud., Broglieplatz 3, Strassburg i. E.
Engler, Dr. C., Prof. am Polytechnicum, 119 Kriegsstr., Carlsruhe.
Erbslöh, C. Hugo, Düsseldorf.
Erdmann, Dr. C. G., Fabrikant, adr. Erdmann & Jacoby, Altona.
Erdmann, Dr. J., Flottbeckestr. 94, Ottensen.
Erlenmeyer, Dr. E., Professor, Polytechnicum, München.
Ernst, Dr. Theob., Bremen.
Esenbeck, Ed., Lehrer a. d. Gewerbeschule, Kitzingen.
Espenschied, Dr. R., Fabrikbesitzer, St. Goar.
Etti, K., Beatrixgasse 16, Wien III.

Fabian, Dr. C., Duisburg.
Fabiny, Dr. Rud., Laborator. des Prof. Baeyer, München.
Farries, Th., F. C. S., 16 Colemanstr., London E. C.
Fassbender, Gottfr., Godesberg bei Bonn.
Faudel, Dr. M., Fürst. Lichtenstein'sche Cellulose-Fabrik, Stuppach bei Gloggnitz, Nied.-Oest.
Faust, Dr. Aug., Göttingen.
Fehling, H. von, Geh. Rath, Stuttgart.
Felbermeyer, Dr. Felix, verlängerte Ludwigstr., Worms a. Rh.
Feldmann, Dr., Bremen.
Fellinger, Dr. R., Derendorf bei Düsseldorf.
Fels, Julius, Wiener-Neustadt.
Felten, F. W., per Adr. Joh. Ch. Leye, Bochum.
Ferguson, John, Professor, University, Glasgow.
Fiedler, Dr. H., Oberlehrer, Klosterstr. 33, Breslau.
Field, Alfr. W., Cambridge, Mass. U. S. A.
Field, Charles L., (Hither Green Lodge) Lewisham, Kent, England.
Filippuzzi, Professor F., Universität, Padua.
Finckh, Dr. C., Apotheker, Biberach (Württemberg).
Fischer, Dr. E., Chem. Laborat. der Akademie, Strassburg i. E.
Fischer, Max, Adjunct am Lyceum, Strassburg i. E.
Fischer, Eugen, Silberburgstr. 95, Stuttgart.
Fischer, Fr., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Fischer, Dr. G., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.
Fischer, Heinrich, Assistent am Polytechnicum, Wien.
Fischer, Dr. O., Chem. Laboratorium, Arcisstr. 1, München.
Fischer, Dr. F., Gustav Adolphstr. 23, Hannover.
Fisher, W. W., University Museum, Oxford.
Fittica, Dr. F., Assistent am Chem. Institut d. Universität, Marburg.
Fittig, Dr. R., Prof., Universität Strassburg i. E.
Fitz, Dr. Alb., Blau Wolkengasse 22. Strassburg i. Els.
Fleischer, Dr. A., Prof., Univers. Klausenburg (Siebenbürgen).
Flemming, Dr. Hugo, Kalk bei Deutz.
Flight, Dr. W., British Museum, London.
Flückiger, Dr. F. A., Professor, Universität Strassburg, Els.
Forst, Dr. C., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand.
Forster, Dr. Arthur, Assistent am chem. Laborat. d. Polytechnic., Hospitalstr. 6, Dresden — Neustadt.
Forster, Fr., Assistent a. chem. Laborat. d. Polytechnic., Zürich.
Forster, Karl, Magdalenenstr. 14, Wien.
Förster, B., stud. chem., Neustadt 35, Göttingen.
Franchimont, Dr. A. P. N., Prof. a. d. Univ., Leiden, Niederlande.
Franck, Herm., Apotheker, Freiburg i. B.
Freese, Dr. C., Gewerbeschule, Bielefeld.

Fresenius, Dr. H., Chemisches Laboratorium, Wiesbaden.
Freund, Dr. A., Prof. am Polytechnicum, Lemberg
Frey, Dr. J. H., Wintergartenstr. 15, Leipzig.
Friedländer, Dr. S., Proskau.
Friedrich, R., Chemiker, Domstr. 16 III, Würzburg.
Friswell, Richard J., Honorary Secretary of the Photogr. Society, 30 Richmond Crescent, Barnsbury, London N.
Fritzsche jr., Herm. (Firma Schimmel & Co.), Leipzig.
Fritzsche, Dr. Th. von, Fabrikbesitzer, Frankfurt a. M.
Fronmüller, C., Chem. Institut, Marburg.
Froté, Préparateur de Chimie à la Sorbonne, Paris.
Fuchs, Alfr., Assistent am Chem. Laborat. der Univers., Warschau.
Fuchs, Dr. C. W. C., Professor, Meran (Tyrol).
Fuchs, Dr. E., landw. Lehranstalt, Cappeln in Schleswig.
Fudakowski, Dr. H., Eriwanskastr. 4, Warschau.
Fumouze, Dr. V., Faubourg St. Denis 78, Paris.
Gabba, L. R., Istituto tecnico, Mailand.
Gaehtgens, Dr. Carl, Prof., Louisenstr., Rostock.
Gänge, Dr. Christ., Physiolog. Laboratorium, Jena.
Gaess, Franz, stud. chem., Kaiserstr., Freiburg i. Br.
Gaidnei, John, 3 Hannoverstr., London W.
Gans, Dr. L., Frankfurt a. M.
Gans, Wilh., Director der Chemischen Fabrik Persson, Hölsingborg, [Schweden.
Gantler, Fr., Assistent, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Gauhe, Dr. Fr., adr. Hoesterey & Gauhe in Eitorf an der Sieg.
Gawalovski, A., Techn.-analyt. Labor. für Montan-, Zucker-Industrie und Landwirthschaft, Prag.
Gebhard, F., Chem. Institut der Universität, Strassburg i. E.
Gegerfelt, H. von, Gothenburg in Schweden.
Geilinger, Joh., Chemiker, adr. Gebr. Geilinger, Winterthur, Schweiz.
Geissler, Dr. H., Bonn.
Gerber, Dr. N., Thun, Schweiz.
Gerichten, Dr. von, Erlangen.
Gerlach, Dr. G. Th., Kalk bei Cöln.
Gerland, Dr. B. W., Macclesfield (England).
Gerlich, Gust., Südstr. 15, Braunschweig.
Geromont, Fr., Chemiker, Winkel am Rhein.
Gerstl, R., University College, London W. C.
Geuther, Anton, Professor, Universität Jena.
Giessler, H., Lehrer d. Chemie a. d. Baugewerbschule, Stuttgart.
Gilbert, Dr., Baumwallstr. 14, Hamburg.
Gill, C. H., F. C. S., King Henrys Road, Regents Park, London N.W.
Gillmer, Dr. L., Höchst a. M.
Gintl, Dr. Wilh., Professor am deutschen Polytechnicum, Prag.

Girard, Ch., 21 Rue des Écoles, Paris.
Girtanner, C. Ferd., Gewerbehof, St. Gallen.
Gladstone, Dr. J. H., F. R. S., 17 Pembridge Square, London.
Glaser, Dr. C., Anilinfabrik, Ludwigshafen a. R.
Glassner, Dr. Hugo, Bruchsal in Baden.
Glatzel, Dr. Eman., Königl. Gewerbeschule, Breslau.
Gluge, Otto, chez Solvay & Co., Varangéville — Dombasle près Nancy.
Gnehm, Rob., Assistent am Polytechnicum, Zürich.
Göpner, C., Alizarinfabrik, Leverkusen bei Cöln.
Göring, Th., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.
Goes, G., Chemiker der Fabrik von E. Merck, Darmstadt.
Goës, Bruno, Chemiker der Fabrik v. Bindschädler & Busch, Basel.
Götte, Joseph, Moskau.
Göttig, Dr. Christian, Bahnhofstr. 6, Offenbach a. M.
Gocht, C., Chemiker (Alizarinfabrik J. Brönner), Frankfurt a. M.
Gohren, Dr. v., Prof., Director d. landw. Lehranstalt Mödling bei Wien.
Goldberg, Alwin Heinr., Rosenweg 59 II, Dresden — Altstadt.
Goldenberg, Dr. H., Winkel a. Rh.
Goldschmidt, Dr. Guido, Chem. Institut der Universität, Wien.
Goppelsröder, Dr. F., Prof., Dir. d. école de chimie in Mülhausen Els.
Gorup-Besanez, Dr. F. von, Prof., Universität, Erlangen.
Goslich, Dr., Züllchow bei Stettin.
Grabowski, Dr. Julian, Doc. a. d. Univers., Koralnickastr. 6, Lemberg.
Gradmann, Arnold, Analyt. Laboratorium d. Polytechnicum, Zürich.
Graebe, Dr. C., Professor, Universität, Königsberg i. Pr.
Grätzel, Adolph, Fabrikbesitzer, Gostreestr., Hannover.
Graham, Charles, D. Sc. London, University College, London W. C.
Gramp, Friedr., Industrieschule, Nürnberg.
Greenaway, Alf. John, Assistent of the Royal College of Chemistry, 147 Upperstr., Islington, London.
Greif, Ernst, Laurenburg (Nassau).
Greiff, Dr., Cöln a. R.
Grete, E. A., Assistent, Chem. Labor., Josephstadt VIII., Laudongasse 17, Wien.
Griess, P., F. R. S., Burton on Trent.
Grimm, Dr. F., Gunzenhausen, Bayern.
Groshans, J. A., 371 Hoogstraat, Rotterdam.
Groth, Dr. P., Professor, Universität Strassburg (Elsass).
Grothe, Dr. Carl, Apotheker, Braunschweig.
Groves, Ch. E., 80. Upper Kennington Lane, London S. E.
Grube, L., stud. chem., Gronerthorstr. 8, Göttingen.
Grubenmann, U., Prof., Cantonschule, Frauenfeld (Canton Thurgau).
Grüneberg, Dr. H., Fabrikbesitzer, Kalk bei Cöln.
Grüner, Dr. Rob., Apotheker, Kirchengasse 68, Wien — Hernals.
Gruenzweig, Dr. C., Marienberg bei Bensheim.

Guckelberger, Dr., Ringkuhl bei Cassel.
Gunning, Dr. J. W., Prof., Athenäum Illustre, Amsterdam.
Gürke, O., Assistent a. chem. Univ.-Labor., Besselstr. 3, Königberg i. Pr.
Güttler, Dr. Carl, von der Tannstr. 8 III., München.
Gundelach, Dr. Carl, Fabrikdirector, Mannheim.
Haarhaus, Dr. A., adr. G. B. Rossbach, Barmen.
Haarmann, Dr. W., Holzminden a. d. Weser.
Haas, Th., Professor, Badische Anilin- und Sodafabrik, Stuttgart.
Haass, Dr. Gottfr., Hildegardstr. 8½, München II.
Habermann, Dr. J., Professor d. techn. Hochschule, Brünn.
Habirshaw, Wm. M., 36 New Street, New York.
Haen, Dr. E. de, Fabrikbesitzer, List bei Hannover.
Haesselbarth, Dr. Paul, Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk.
Hafftér, H., Apotheker, Weinfelden, Schweiz.
Hain, Fz., Freudenthal, Oest.-Schlesien.
Halenke, Dr. A., Vorstand d. ldw. Vers.-Station, Ludwigstr. 13, Speyer.
Hallmann, Franz, pr. Adr. D. Kamphius, Diezerpoort holk Thorbeckegracht, Zwolle (Holland).
Hallock, Edw. J., corn. 49th Str. & 4th Ave., New-York.
Hammarsten, Dr. Olof, Prof. d. med. Chemie a. d. Univers., Upsala.
Hammerbacher, Dr. Friedr., Jacobstr. 1000b, Nürnberg.
Hammerschlag, W., pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Hänlein, Friedr., Apotheker „zum Stern“, Fürth bei Nürnberg.
Harcourt, A. Vernon, Prof., F. R. S., Christchurch College, Oxford.
Harder, Dr. H., Obra bei Danzig.
Hardtmuth, F. v., Einj. Freiw. b. Pionier-Reg., Klosterneuburg b. Wien.
Harpe, Charles de la, 2 Rue Beau-Séjour, Lausanne.
Hartley, Walther Noël, Kings College, London.
Hartwig, Dr. F. C., Windecken bei Hanau.
Hasenbach, Dr. W., Heufeld bei Rosenhain (Bayern).
Hasenclever, R., Betriebs-Director d. Rhenania, Stollberg b. Aachen.
Hausamann, Oscar, 6 Spalen Vorstadt, Basel.
Hauser, Dr. Th., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Häussermann, Dr. Carl, Augustenstr. 40, part, Stuttgart.
Haussknecht, Dr. O., Lehrer a. d. Prov.-Gewerbeschule, Gleiwitz.
Haydu, Dr. Julius, Prof., Realschulgebäude, Gross-Wardein, Ungarn.
Hecht, Dr. O., Prof. am Real-Gymnasium, Speyer.
Heerwagen, A., Wunsiedel.
Heiden, Dr. E., Director d. chem. Vers.-Station, Pommritz.
Heidenhain, Dr. Rud., Prof. a. d. Univers., Ohlauer Stadtgraben 16, Breslau.
Heidenreich, Emil, Chemiker, Eitorf bei Cöln.
Heinrich, Otto, Adjunct, Braubach a. Rh.
Heinrich, Dr. R., Professor, Rostock.

Heintze, Dr. J., Betriebs-Inspector der Kgl. Porzellan-Manufactur, [Meissen.
Helbing, Dr. Carl, Maximilianstr. 5, München.
Held, Dr. W., pr. Adr. Herrn Schöller, Opladen i. Rheinpr.
Hell, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Seestr. 22 II., Stuttgart.
Hellriegel, Professor, Bernburg.
Helms, Dr. A., Vogelsaue 10, Elberfeld.
Hemilian, Dr. Valerius, Chem. Lab. d. Universität, St. Petersburg.
Hempel, Dr. Carl, Regierungsstr. 1, Magdeburg.
Hempel, Walther, Ammonstr. 4. 1 Tr., Dresden.
Henneberg, Friedrich, Chemiker, Porzellanfabrik, Gotha.
Henneberg, Dr. W., Professor, Göttingen.
Henkel, Dr. L., Kralup bei Prag.
Henking, Dr. Ernst, adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Henninger, Arth., Préparateur à la Faculté de médecine à Paris.
Henry, Professor L., Löwen (Belgien).
Hensgen, Carl, Assistent, Waldhornstr. 31, Carlsruhe.
Hensolt, Ludw., Assistent d. landw. Versuchs-Station, Friedhofsweg 5 I, [Rostock.
Henze, Ferd., Direct. d. Schles. Sprengstoff-Fabrik, Alt-Berun Ob.-Schl.
Hepp, Dr. E., Assistent am Universitäts-Laboratorium, München.
Hepp, P., stud. chem., Kalbsgasse 10, Strassburg i. Els.
Hergt, Dr. Otto, 7 Steinhäuserstr., Bremen.
Hermann, Dr. H., Fabrikbesitzer, Schönebeck bei Magdeburg.
Hermes, Ferd., Ditton Hall near Warrington, England.
Herrmann, Dr. Felix, Landw. Institut d. Universität, Heidelberg.
Hess, Dr. Ad., Hungen, Oberhessen.
Hesse, Dr. O., Fabrikdirector, Feuerbach bei Stuttgart.
Heuer, H., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden.
Heumann, Dr. Carl, Privat-Docent am Polytechnicum, Darmstadt.
Heusinger von Waldegg, Dr., Wetzlar.
Heut, Dr. Gottlieb, Lehrer d. Chemie, Neumarkt, Ob.-Pfalz.
Heymer, Theodor, Stud. chem., Markt 32, Bonn.
Higgin, J., Fabrikbesitzer, Gaythorn, little Peterstreet, Manchester.
Hildebrand, C., Apotheker, Breitestr. 1, Hannover.
Hilger, Dr. A., Professor, Erlangen.
Hilkenkamp, Dr. Ludw., Fabrikbesitzer, Osnabrück.
Hill, Hy. B., Cambridge, Mass. U. S. A.
Hillebrand, Dr. W. F., Universitäts-Laboratorium, Strassburg i. E.
Hills, Walter, 338 Oxford Str., London W.
Himmelsbach, B., stud. chem., Oberweier, Station Friesenheim in [Baden.
Hinrichson, Rud., Chemiker in der Ferrein'schen Chem. Fabrik, [Moscau.
Hintzmann, Dr. E., Malchin.
Hittorf, W., Professor, Münster i. W.
Hobrecker, F., Hamm i. Westf.
Hock, A., Stud. phil., Schiltigheim bei Strassburg i. Els.

Hodgkinson, W. R., Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Hönig, Max, Assistent am chem. Laboratorium der technisshen Hochschule, Brünn.
Hoedt, Dr., Oberlehrer, Crefeld.
Hoepfner, Th., Dirigent der Zuckerfabrik in Dormagen bei Cöln.
Hoermann, J. von, Chem. Laborat. d. Polytechnicum, München.
Hoeufft, J. A., Amsterdam.
Hofmann, Dr. P. W., pr. Adr. Saame & Co., Ludwigshafen a. Rh.
Hofmeister, Dr. Franz, Assistent am med.-chem. Laboratorium, Karlsgasse 48, Prag.
t'Hoff, Dr. J. H. van, Haringoliet, Rotterdam.
Hoffmann, Dr. E., Apotheker, Kandel i. Rheinpfalz.
Hoffmann, Otto, Nürnbergerstr. 9 I, Leipzig.
Hoffmann, Dr. A., adr. J. A. Benckiser, Ludwigshafen.
Hoffmann, Carl, Oppenheim bei Mainz.
Hoffmann, Dr. Carl, Leonhardstr. 112, Gratz.
Hoffmann, Dr. R., Fabrikdirector, Marienberg bei Bensheim.
Hoffmeister, Dr. W., Insterburg.
Holtmeyer, Dr. A., Melle bei Osnabrück.
Homann, Dr. Wm., Zuckerfabrik, Wasserleben.
Homeyer, Dr. J., pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Hoppe-Seyler, Professor, Strassburg.
Hornberger, Dr. Rich., Kuschen, Reg.-Bez. Posen.
Hornig, Dr., Regierungsrath, Prof. Hauptstr. 9, Wien.
Hornung, F., stud. chem., Univ.-Laborat. des Prof. Kolbe, Waisenhausstr. 29, Leipzig.
Horstmann, Dr., Professor, Heidelberg.
Hoster, Dr. F., Fabrikbesitzer, Selnau-Zürich.
Hübner, Dr. B., Commerzienrath, Fabrikbesitzer, Rehmsdorf bei Zeitz.
Hübner, Dr. H., Prof., Göttingen.
Hübner, Dr. Th., Flensburg.
Hüfner, Dr. G., Prof., Schloss-Laboratorium, Tübingen.
Hufschmidt, Friedrich, Vogelsau bei Elberfeld.
Huggenberg, Dr. Carl, Winterthur.
Hulwa, Dr., Paradiesgasse, Breslau.
Humphrey, Henry C., 113 Walnutstr., Philadelphia, Pa.
Humpidge, Th. S., Theaterstr. 9, Heidelberg.
Hunaeus, P., stud. chem., 142 Meckenheimerstr., Bonn.
Huppert, Dr. H., Professor der med. Chemie, Inselgasse 13, Prag.
Husemann, Dr. A., Rennweg 55, Meran (Tirol).
Hüttmann, Herm., Schellingstr. 13 II. rechts, München.
Jackson, Charles L., 17 Follenstr., Cambridge, Mass. U. S. A.
Jacobsen, Dr. Oscar, Prof., Rostock.
Jaffé, Prof. Dr. Max, Königsberg i. Pr.

Jäger, Dr. J. H., Brunngasse 29 I, Bern.
Jaeger, C., per Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
Jaeger, Dr. E., pr. Adresse C. Jäger, Barmen.
Jaeger, R. E., Barmen.
Jahn, Dr. H., pr. Adr. Madame Hydi, Athen-Néapolis.
Jais, Jos., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Janecek, Dr. Gust., Chem. Universitäts-Institut, Wien.
Janke, Dr. L., Catharinenstr. 12, Bremen.
Jannasch, Dr. Paul, Lange Geismarstr. 49, Göttingen.
Janowsky, J. V., Professor a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg in Böhmen.
Jármay, G., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, Zürich.
Jarmay, Dr. Julius, Seminargasse 1, Pest.
Jehn, Dr. C., Geseke (Westphalen).
Jennes, J. H., 107 Nieuve Ryn, Leiden.
Jenssen, Dr. Fr., Schlebusch bei Mülheim a. Rh.
Ihle, Rud., Stud. chem., Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Jobelmann, E., Apotheker, Altenbruch bei Stade.
Jobst, J., Firma Friedr. Jobst, Stuttgart.
Jolin, Dr. Severin, Docent a. d. Universität, Upsala.
Jörgensen, Dr. S. M., Polytechnicum, Kopenhagen.
Jüdell, Dr. Gust., Erlangen.
Judson, W. E., Savingsbank-Building on the Park, Cleveland O., U. S. A.
Juncker, Director, Saarau (Schlesien).
Jung, M., Büchel 52, Aachen.
Juvalta, N., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Kachel, Dr. E., per Adr. Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.
Kachel, Paul, Apotheker, Reutlingen i. Württemb.
Kachler, Dr. J., Chem. Univ.-Laborator., Wasagasse 9, Wien IX.
Kaestner, O., Chemiker, Hann. Münden.
Kahlbaum, Georg, stud. chem., Laborator. in Bernouillianum, Basel.
Kallab, F. V., per Adr. Schafwollwaarenfabrik Wiese, Station Freudenthal i. Oestr. Schl.
Kalaschnikow, Constantin, Assistent a. technol. Instit., St. Petersburg.
Kalle, Dr. W., Fabrikbesitzer, Biberich bei Wiesbaden.
Kämmerer, Dr. H., Professor an der Industrieschule zu Nürnberg.
Käsewieter, Wilh., Villa Dannenbaum, Harzburg in Braunschweig.
Kast, E., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Kaysser, Adolf, Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Kehlstadt, Albert, Chem. Laboratorium d. Polytechnic., München.
Keil, Dr. A., Fleischerplatz 1, Leipzig.
Kekulé, Dr. A., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ. Bonn.
Kelbe, Dr. W., Assistent a. Polytechnicum, Waldhornstr. 6, Carlsruhe.
Kellner, Dr. W., Royal Arsenal, Woolwich (England).

Kemper, Dr. Rud., Bissendorf bei Osnabrück.
Kern, Alfred, adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
Kerstein, Dr. E., pr. Adr. Frau Director Kerstein, Altenbergerstr. 18, Cöln a. Rh.
Kessel, Dr. Friedr., per Adr. J. Tombrinck, Leiden.
Kessler, Dr., Gewerbschuldirector, Bochum.
Keussler, Ed., Chemiker, Dorpat.
Kiliani, H., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Kimich, C., pr. Adr. Professor Häfeli, Neue Plattenstr. 12, Zürich.
Kinch, Edward, Agricultural College, Home Department, Tokio (Japan).
Kind, Adolph, adr. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Kind, Dr. M., Emilienstr. 26, Leipzig.
King, A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Kingzett, Charles Th., 1 Victoriastr., Westminster, London.
Klein, Dr. F., Fabrikbesitzer, Ober-Ingelheim bei Mainz.
Klimenko, E., Docent an der Universität, Odessa.
Klinger, Dr. H., Assistent am Chem. Univ.-Laboratorium, Bonn.
Kloss, Dr. E., Auguststr. 15, Bernburg.
Klusemann, O., Chemiker, Gmunden, Ober-Oesterr.
Knapp, Fr., Professor, Braunschweig.
Knobloch, W., Fabrikdirector, Warschau.
Knösel, Theod., Papierstoff-Fabrik, Alt-Damm.
Knop, Professor W., Leipzig.
Knopf, Dr. H., Freden, Provinz Hannover.
Kober, Werner, Soemmerda.
Koch, J., pr. Adr. Bindschädler & Busch, Basel.
Kochendörffer, B., Chem. Institut d. Univ. Strassburg i. E.
Köhler, Hippolyt, Steinstr. 10, Carlsruhe.
Köhler, Dr. Fr., Anilinfarbenfabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Kohlmann, Benno, Johannis-Apotheke, Leipzig.
König, Alfred, Assistent a. d. landw. Versuchs-Station, 296 Rue de Notre Dame, Gembloux (Belgien).
König, Dr. J., Director der agricultur-chem. Versuchsstation, Münster.
Koenig, Dr., adr. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.
Königs, Dr. W., Chem. Laborat. des Polytechnicum, München.
Koninck, L. de, Professor, Universität, Lüttich.
Kónya, Dr. S., Jassy (Moldau).
Könyöki, A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Kopfer, Ferd., Mannheim.
Kopp, Dr. Ad., Apotheker, Wasselnheim i. Els.
Kopp, Eduard, Chemiker, Dornach i. E.
Körner, H., Chem. Laborator. d. Poytechnicum, München.
Körner, Professor Dr., Mailand.
Krafft, Dr. Friedr., Bernouillianum, Basel.

Krafft, O., Chem. Institut d. Universität, Strassburg i. E.
Kramers, Dr. G., Laboratorium d. Polyt. Schule, Delft (Holland).
Krause, O. H., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co., Jersey City, N. Jersey.
Kraut, Dr. K., Professor, Marienstr. 28, Hannover.
Krecke, Dr. O., per Adr. Locomotivführer Mahn, Kalk bei Deutz.
Kreiss, A., 16 Rue de l'Ail, Strassburg i. E.
Kreitmair, Dr. Bened., Assistent der landw. Central-Versuchsstation, Louisenstr. 46, München.
Krell, G., Brochhausen bei Arnsberg i. W.
Kremer, Dr. A., Nippes bei Cöln.
Kressner, M. G., stud. chem., Univ.-Laboratorium, Würzburg.
Kreussler, Dr. U., Poppelsdorf bei Bonn.
Krinos, G., stud. ph., Freie Str. 24, Hottingen — Zürich.
Krocker, Professor Dr., Proskau.
Kross, Johann, Apotheker, Husum.
Krukenberg, Friedrich, Stud. chem., Metzgerstr. 11, Strassburg i. E.
Krüger, Dr. Friedr., Mainkur bei Frankfurt a. Main.
Kubel, Dr. W., Apotheker, Holzminden.
Küchler, L., pr. Adr. H. Tillmann, Chem. Fabrik, Crefeld.
Kuhlberg, Dr. A., Rasjesschoja-Str., Haus 11, Quart. 11, Petersburg.
Kuhlmann, F., Fabrikdirector, Lille.
Kühn, Dr. G., Dirigent d. Vers.-Station, Möckern b. Leipzig.
Kühne, W., Hofrath u. Professor, Univers. Heidelberg.
Kühnemann, Dr. G., Dresden.
Kühtze, Dr. E., Apotheker, Gevelsberg in Westf.
Kulmiz, Dr. P. von, Saarau (Schlesien).
Kümmel, F., Apotheker, Sagan.
Kunkel, Dr. Jos. Adam, Privat-Docent, Univ.-Laborator., Würzburg.
Kurbatow, Apollo, Assistent am technol. Institut, St. Petersburg.
Kurtz, Dr. K. M., Professor am Gymnasium, Ellwangen.
Küsel, Wilhelm, Chemiker der Patent-Kali-Fabrik, Stassfurt.
Kussmaul, Karl, Chemiker, Lange Gasse 33, Basel.
Kyll, Th., Chemiker und Stadtverordneter, Paulstr. 21, Köln a. R.
Kypke, Dr. O., Chemiker, rue nationale 190, Lille.
Ladenburg, Dr. A., Professor, Universität, Kiel.
Lagermark, Prof. Dr., Universität, Charkow.
Lahrmann, Dr. Otto, Gr. Bergstr. 129, Altona.
Laiblin, Richard, stud. chem., Poppelsdorf 18, Bonn.
Landauer, J., Schützenstr. 36, Braunschweig.
Landolt, Dr. A., Assistent am Univ.-Laborator., Strassburg i. E.
Landolt, Professor H., Polytechnicum, Aachen.
Lange, Dr. Heinrich, Lehrer a. d. Gewerbeschule, Ring 23 III, Liegnitz.
Langer, Professor Theod., Mödling bei Wien.

Laubenheimer, Dr. A., Assistent, Giessen.
Laupheimer, Jul., Chemiker d. Düngerfabrik Michel, Lederer & Co., Ludwigshafen a. Rh.
Lantsch, Dr., Oberlehrer, Insterburg.
Le Bel, A., Préparateur de chimie, 12 Rue de l'Odeon, Paris.
Lecco, Dr. Marco T., per Adr. K. Oehler, Offenbach a. Main.
Leeds, A. R., Professor of Chemistry, Stevens Institute, Hoboken, New-Jersey, U. S. A.
Lehmann, Joh., Apotheker, Rendsburg.
Lehmann, Dr. J., Professor am Polytechnicum, München.
Lehner, Fried., Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Lennep, Dr. J. Roeters van, Thorbeckegracht, Zwolle (Holland).
Lenz, Prof. Leopold, Iglau.
Leo, Hans, 3 Erste Fährgasse, Bonn.
Leonhard, L., Chemiker, Jettenbach i. d. Rheinpfalz.
Leonhardt, A., Firma Gans & Leonhardt, Mainkur, Frankfurt a. M.
Lepel, Franz von, Assistent an der landw. Akademie Poppelsdorf, 140 Meckenheimerstr., Bonn.
Leppert, W., 29 Solec-Str., Warschau.
Lerch, Dr. Jos., Professor, Prag-Smichov.
Letny, Alex., Assistent am technol. Institut, St. Petersburg.
Letts, E. A., University-Laboratory, Edinburgh.
Leuken jr., C., Apotheker, Süchteln.
Leupold, Ad., Arnstadt in Thüringen.
Leverkus jr., C., Alizarinfabrik, Leverkusen bei Cöln.
Ley, N., Professor a. Landw. Institut, Nowa Alexandria b. Warschau.
Lieben, Dr. A., Professor a. d. Universität, Wasagasse 9, Wien IX.
Liebermeister, Dr., Fabrikbesitzer, Unna (Westphalen).
Liebig, M., Letmathe bei Iserlohn.
Liechti, Louis, Director d. Baumwollfärberei u. Druckerei von Egg, Ziegler, Greuter & Co., Frauenfeld. Cant. Thurgau.
Liechti, Dr. Paul, Prof., Cantonschule, Aarau.
Liepmann, Henry, Univers.-Laborat., Heidelberg.
Lietzenmayer, Otto, Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Limpach, Leonh., Apotheker (Chem. Univ.-Laboratorium) Würzburg.
Limpricht, Dr. H., Professor, Universität, Greifswald.
Lindt, Dr. Otto, Aarau.
Linnemann, Dr. E., Professor a. d. Univ., 5 Obstmarkt, Prag.
Lippmann, Dr. Ed., Schwindgasse 3, Wien IV.
List, Dr. E., Königl. Kreis-Gewerbschule, Würzburg.
List, Dr. K., Lehrer an der Provinzial-Gewerbe-Schule, Hagen.
Locher, Johann, Assistent am analyt. Labor. d. Polytechn., Zürich.
Loos, Dr. D. de, Leiden.
Lossen, Dr. W., Professor, Heidelberg.

Lössner, Dr. L., Apotheker, Leipzig.
Louis, Ernst, Odeonplatz 1 III, München.
Lozanits, Sima M., Professor an der fürstlichen Hochschule, Belgrad.
Luber, Heinrich, Lehramtsverweser, Gewerbeschule, Rothenburg o. T.
Luboldt, Dr. R., per Adr. Gehe & Co., Dresden.
Lucius, Dr. E., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.
Luck, Dr. E., Höchst a. M.
Lucke, W., Chemiker, Mühlheim a. Rh.
Ludwig, Dr. E., Professor, Vorstand d. Laborat. f. angewandte med. Chemie, K.K. allgem. Krankenhaus, Wien.
Lunge, Dr. Georg, Professor am Polytechnicum, Zürich.
Lussy, Dr. Robert, pr. Adr. Koechlin, Baumgarten & Co., Lörrach in Baden.
Lütgens, Franz, Weende bei Göttingen.
Lvow, Michael, Assistent a. chem. Laborat. d Univers., St. Petersburg.
Maag, R., Chimiste chez Mess. F. Nabrath & Co., Genf.
Macalpine, Dr. Th., Castlehead, Paisley (Schottland).
Mc. Hugh, Michael, Sandymount Tritonville road 100, Dublin.
Mac Leod, Prof. Herbert, Coopers Hill near Staines (England).
Macivor, Ralph Waldo Emerson, Lecturer on Chemistry (care of W. J. Clarke, Esqu., 27 Queenstr., Melbourne) Ballard near Melbourne (Victoria).
Mackin, Falkland, 3 Hannoverstr., Lodon W.
Mager, Ernst, Burk'sche Apotheke, Gymnasiumstr., Stuttgart.
Mählmann, Dr., Gross-Linteln in Hannover.
Maly, Dr. Rich., Professer, Vorstand d. Labor. f. allg. Chemie a. d.
Mann, Carl, Arnoldshöhe bei Cöln a. Rh. [Hochschule, Gratz.
Marck, Dr. W. von der, Hamm.
Markownikoff, W., Universitäts-Laboratorium, Moskau.
Märker, Prof. Dr., Halle a. S.
Marquardt, Dr. L., Handelschemiker, Hohe Bleichen 10, Hamburg.
Marquart, Dr. Paul, 5 Untere Carlstr., Cassel.
Marsson, Dr. Th., Greifswald.
Martin, Ludwig, Arnoldische Zuckerfabrik, Gotha.
Martinoff, Alex., Woronzowische Str., Haus Chrustschoff, Moskau.
Marx, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Stuttgart.
Marzell, J., Greenford Green Works, Harrow (Middlesex).
Mason, Alfr. H. (F. C. S.), President of the Liverp. Chemical Association, 311 Parliamentstr., Liverpool.
Maus, Dr. H., Hirsch-Apotheke, Euskirchen bei Cöln.
Mauthner, Julius, Hegelgasse 8, Wien I.
Mayer, Carl, adr. Durand & Huguenin, Basel.
Mayrhofer, Jos., Assistent, K. K. techn. Hochschule, Graz, Steiermark.
Mazurowska, Fräul. Maria, 13 Bednarska-Str., Warschau.

Medicus, Dr. Ludwig, Chemisches Laboratorium, Würzburg.
Meer, Dr. Edm. ter, Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Meissner, Anton, Chem. Univers.-Laborator., Wien.
Meister, O., Chemiker, Thalweil bei Zürich.
Mehlis, Theod., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Melikoff, Assistent a. chem. Laborat. d. neurussisch Univers., Odessa.
Mendelejeff, Professor D., Universität, Petersburg.
Mendius, Dr. Otto, Ziegelhausen bei Heidelberg.
Menschutkin, Prof. N., Universität, St. Petersburg.
Meraboff, Ruben, Univers.-Laboratorium, Würzburg.
Merck, Wilh., per Adr. E. Merck, Darmstadt.
Mering, Dr. J. von.
Mertens, K., Leiden.
Mertens, Otto, stud. chem., Sidonienstr. 25 I, Leipzig.
Mertens, P. von, Chemiker, Trzynietz bei Teschen.
Merz, Dr. V., Professor, Stadthaus Platz 17, Zürich.
Messel, Dr. Rud., Director der chem. Fabrik von Squire, Chapman & Co., Silvertown, Victoria Docks, London E.
Meulen, Dr. B. van der, Sappemeer, Prov. Groningen.
Meusel, Dr. E., Weidenstr. 34, Breslau.
Meyer, G. Friedr., Zuckerfabrik, Moerbeke in Belgien.
Meyer, Dr. E., Köpenick.
Meyer, Dr. E. von, Privatdocent und Assistent am chem. Laborat. des Prof. Kolbe, Waisenhausstr. 29, Leipzig.
Meyer, Dr. Richard, Chem. Laborat. d. Cantonschule, Chur, Schweiz.
Meyer, Herm., Lehrer a. d. Gewerbschule, Zweibrücken.
Meyer, Dr. V., Prof. a. Polytechnic., Oberer Hirschgraben 20, Zürich.
Meyer, Dr. Lothar, Professor, Chem. Laborat. d. Univers., Tübingen.
Meyeringh, W., Univers.-Laboratorium, Leiden.
Michaelis, Dr. A., Assistent am Polytechnicum, Carlsruhe.
Michler, Dr. W., Privat-Docent, Polytechn., Zürich.
Mielck, Dr. Bertram, Hohenfelder Apotheke, b. d. Kuhmühle 2, Hamburg.
Miescher, Dr. F., Docent, Basel.
Miller, Dr. Wilh., Privatdoc. a. chem. Institut d. Polytechn., München.
Miller, John, Univers.-Laboratorium, Würzburg.
Mitscherlich, Dr. A., Professor a. d. Forstakademie, Münden.
Mittelmann, stud. chem., Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Mixter, Wm. G., New Haven, Conn., U. S. A.
Moffat, A., Detroit, Mich. U. S. A.
Moldenhauer, Dr. A., Rheinstr. 7, Darmstadt.
Moldenhauer, C., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M.
Moeller, Karl, Stassf. Chem. Fabrik, Stassfurt.
Moeller, Herm., stud. chem., Physiol. Institut, Leipzig.
Mollins, Dr. J. de, Höchst a. M.

Mond, Ludw., Chemiker, Winington Hall, Northwich, Chester, England.
Monnier, D., Professor d. physiol. Chemie, Universität, Genf.
Moore, Dr. Gideon E., Jersey City (New-Jersey), U. S. A.
Moritz, Dr. J., Chausseestr., Haus Weiss, Carlsruhe.
Morgan, Dr. William, 20 Orange-Str., Swansea.
Morgan, Thomas M., 118 Great Union Road, St. Hellier, Jersey (England).
Morris, James, 33 Metzgergasse I, Strassburg i. E.
Morrison, Rob. M., University, Edinburgh.
Moser, Jul., stud. chem., Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Moss, John, 41 Stansfield Road, Stockwell, London SW.
Moss, Milton, Clausthal am Harz.
Mösslinger, Carl, adr. C. Courtois & Co., Mülhausen (Elsass).
Muck, Dr. F., Chemiker, Bochum.
Mühlhäuser, Dr. H., adr. J. R. Geigy in Basel.
Müller, G., Wiennenden bei Stuttgart.
Müller, Dr. H., F. R. S., 110 Bunhill Row, London E. C.
Müller, Dr. Friedr. C. G., Lehrer a. d. Realschule I. Ordn., Osnabrück.
Müller, H., Apotheker, Hersfeld.
Müller, Dr. Max, Ostra-Allee 10 II., Dresden.
Müller, Dr. R., an der Kreuzkirche 2 II., Dresden.
Münzing, Albert, Fabrikbesitzer, Heilbronn.
Murdoch, John, 28 Jermyn Street, London.
Mutschler, L., stud. chem., Laborat. für angew. Chemie, Erlangen.
Mylius, Dr. E., Freiberg in Sachsen.
Mylius, A., adr. J. R. Geigy, Basel.
Nagel, Dr. R., Elbing.
Nägeli, Dr. Walter, Augustenstr. 8, München.
Napier, A. S., Alderley Edge near Manchester.
Nasse, Dr. med., Professor a. d. Universität Halle a. S.
Naumann, Dr. A., Professor, Universität Giessen.
Naunyn, Dr. B., Prof., Königsberg i. Pr.
Nencki, Dr. M., Professor a. d. Universität Bern.
Nendtwich, Dr. C. M., Professor, 3 Baadgasse, Pest.
Nettl, Anton S., technisches Institut, Frankenberg (Sachsen).
Neubauer, Dr. C., Professor, Wiesbaden.
Neugebauer, Dr. Alfons, Chemiker, Chwalkovo bei Kröben, Prov.
Neuhöffer, Georg, stud. chem., Albertstr. 1, Freiburg i. Br.
Nevole, Dr. Milan, Smečkagasse 9, Prag.
Niederist, Gust., Assistent, Chem. Univers.-Laborat., Wien.
Niederstadt, Dr. B., beeidigt. Handels-Chemiker, Admiralitätsstr. 21, Hamburg.
Nienhaus, Casimir, Brandschenkstr. 12, Zürich.

Nietzki, Dr. R., Univers.-Laborat., Leiden.
Nietzsche, Dr. Albr., per Adr. L. Böhler & Sohn, Plauen i. V.
Nilson, Dr. L. F., Professor, Upsala.
Nölting, Dr. Emil, per Adr. Renard, Villet & Bunand, Cité Lafayette, Lyon.
Norblad, Dr. J. A., Chemiker der Porzellan-Fabrik Rörstrand, Stockholm.
Nourney, Otto, Fabrikbesitzer, Gaustr. 42, Barmen.
Obach, Dr. Eugen, Telegraph Works of Siemens Bro's, Woolwich.
Odendall, Dr. Gottfr., Viersen.
Odling, Walter, care of Bass's Brewery, Burton on Trent.
Oehler, Eduard, Firma K. Oehler, Offenbach a. M.
Oeser, Dr. Adolph, per Adr. Oesterr. Alizarinfabrik, Gesellschaft Przibram & Co., Königsberg bei Eger in Böhmen.
Olshausen, Dr. O., Bayersche Farbenfabrik, Barmen.
Oppeln Bronikowsky, v., Zuckerfabrik Kremenczuki bei Starokonstantinow, Gouv. Volhynien.
Oppenheim, Franz, 25 Meckenheimerstr., Bonn.
Oppler, Dr. Th., Nürnberg.
Orlowsky, Anton, Assistent a. landw. Institut, Nowa Alexandria, Gouvern. Lublin.
Oser, Dr. Joh., Professor, Techn. Hochschule, Wien.
Ossikowszky, Dr. Josef, Professor, Univers., Klausenburg (Ungarn).
Osten, Dr. Alfred, Leopoldshall bei Stassfurt.
Osterland, Dr. C., Salzbergen i. Hannover.
Ostermann, C., Fabrikdirector, Breitegasse 41, Prag.
Ostermeyer, Dr. E., Lörrach i. Baden.
O'Sullivan, Cornelius Patrik, Burton on Trent.
Ott, Ad., Assistent a. Univers.-Laboratorium, München.
Ottmann, J., Chem. Laborat. d. Polytechnicum, München.
Otto, Rob., Gunzenbach 11, Baden-Baden.
Otto, Dr. R., Professor, Braunschweig.
Otto, Dr. W., Lindenau bei Leipzig.
Oudemans, Dr., Prof. am Polytechnicum, Delft, Holland.
Overbeck, Dr. O., Dortmund.
Pabst, A., Laboratoire de l'école de médecine, Paris.
Palm, Dr. Fr., Weinbergstr. 9, Freienwalde a. O.
Panum, Dr., Professor an der Universität, Kopenhagen.
Passavant, C., Chem. Laborat. d. Polytechnicum, München.
Pattison Muir, M. M., Chemical Laboratory, The Owen's College, Manchester.
Paul, Dr. L., Gasanstalt, Elberfeld.
Pauli, W., Stud. chem., Univers.-Laborat., Göttingen
Pauli, Dr. Th., Director d. chem. Fabrik, Rheinau bei Mannheim.

Pauly, Dr. C., Assistent am Polytechnicum, Braunschweig.
Pauly, Dr. Max, Zuckerfabrik, Straussfurt.
Pavloff, Demetrius, Chem. Laborat. d. Univers., St. Petersburg.
Pawlowsky, Dr. M. v., Lehrer d. höh. Realschule Pinsk, Gouv. Minsk.
Paykull, S. W., Jordborningsbolaget, Stockholm.
Pazschke, Dr. F. O., in Firma Schlimpert & Co., Leipzig.
Pebal, Dr. Leop., Professor d. Chemie a. d. Universität, Gratz.
Pedler, Al., Professor of Chemistry, Presidency College, Calcutta E.I.
Peitzsch, Dr. B., Chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M.
Perger, H., Ritter von, Emilienstr. 16, Leipzig.
Perkin, W. H., Fabrikbesitzer, Harrow (England).
Perrenoud, Paul, Staats-Apotheke, Bern.
Peters, Th., Fabrikbesitzer, Chemnitz.
Petermann, Dr. A., Director d. landw. Versuchs-Station, Gembloux [(Belgien).
Petersen, Dr. Th., Frankfurt a. M.
Petrieff, W., Techn. Laborat. d. Univers., Odessa.
Pettersson, Dr. Otto, Docent a. d. Universität, Upsala.
Pfaundler, L., Professor der Physik, Innsbruck.
Pfeiffer, R., Ettlingen i. Baden.
Pfuhl, Fritz, cand. phil., Halbdorfstr. 30, Posen.
Philips, Leonard, 489 Heerengracht, Amsterdam.
Piccard, Professor J., Basel.
Pick, Dr. Siegism., Fichtegasse 2, Wien I.
Pieschel, Dr. F., Lindenstr. 12, Stettin.
Pieverling, Lud. v., Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Pike, Dr. W. A., 4 The Grove Highgate, London.
Pitman, S. Minot, College Hill near Boston, Mass., U. S. A.
Plaskuda, Dr. H., Paradies-Apotheke, Cöln a. Rh.
Plawski, Anton von, Minsk, Gouvern. Minsk.
Poleck, Professor, Breslau.
Polenske, Dr. Ed., care of Mc. Kesson & Robbins, 91 Fultonstr., [New-York.
Polstorf, A., Apotheker, Creuznach.
Popoff, Prof., Chem. Laboratorium der Universität, Warschau.
Popp, Dr. Otto, Chininfabrik, Frankfurterstr. 38, Braunschweig.
Post, Dr. Jul., Universitäts-Laboratorium, Göttingen.
Precht, Heinr., Assistent a. Polytechnicum, 23 Marienstr., Hannover.
Preibisch, Dr. Reinhard, Reichenau bei Zittau.
Prevost, Dr. E. W., Queenswood College, near Stockbridge, Hants.
Preyer, Dr. W., Professor, Universität, Jena.
Pribram, Dr. Richard, Professor, Chem. Laboratorium d. Universität, Czernowitz a. P.
Price, John Alfr. Parry, Wheatstr., Brecon, England.
Prinzhorn, A., Chemiker, Continental Caoutchouk- u. Guttapercha- [Co., Hannover.
Priwoznik, Dr. E., Heumarkt 1, Wien.

Purgold, Dr. Th. von, Furstatskaja 52, St. Petersburg.
Putz, H., Chem. Labor., Passau.
Raab, Dr. Alfred, Wetzlar.
Rabe, H., stud. chem., Burgstr. 18, Göttingen.
Rad, Dr. von, Maximilianstr. 36 B., Augsburg.
Rademacher, Fabrikbesitzer, Carolinenthal bei Prag.
Radziszewsky, Dr. Br., Prof., Universität, Lemberg.
Raimann, E., Lehrer an der Realschule, Sternberg, Mähren.
Rakowsky, P. v., Chem., Zuckerfabrik Sokolowka per Krizopol, Gouv. [Podolien.
Ramsay, Will., 11 Ashton Terrace, Dowanhill, Glasgow.
Rasenack, Dr. P., Grabow in Mecklenburg.
Rath, Dr. G. vom, Lauersfort bei Crefeld.
Rathke, Dr. B., Professor, Gr. Wallstr. 2, Halle a. S.
Rauch, Otto, Luitpoldstr. 14 I, München.
Raumer, Ernst v., Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Raýmann, Bohuslav, laboratoire de l'Ecole de Médicine, Paris.
Rechenberg, C. von, stud. chem., Blücherstr. 33 III, Leipzig.
Reichardt, Dr. E., Professor, Jena.
Reichardt, Dr. H., Dessau.
Reimer, Dr. K., Holzminden.
Reincke, J., stud. chem., Bischofsgasse 1, Bonn.
Reinhardt, Ph., 130 Adlerhof, Winterthur.
Reissig, Dr. Th., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.
Rellstab, Dr., Kaiserl. Marineschule, Muhliusstr. 93, Kiel.
Remelé, Dr. A., Prof., Neustadt-Eberswalde.
Remmers, Dr. Ludw., The Rivers Protection & Sewage Works, [Tottenham, England.
Remsen, Dr. Ira, Prof., Johns Hopkins University, Baltimore, Md.
Renesse, Dr. J. J. van, Wageningen, Holland.
Retschy, Dr. G., Ilten bei Lehrte.
Retschy, Dr. Herm., adr. Stackmann & Retschy, Lehrte (Hannover).
Rettberg, Apotheker, Gr. Schneen bei Friedberg bei Göttingen.
Reverdin, Fr., chez Mrs. Monnet & Co., La Plaine près Genève.
Reychler, Albert, St. Nicolas, Prov. Flandern (Belgien).
Reymann, Dr. Siegbert, pr. Adr. Rittmeister Reymann, Oppeln.
Rhien, Ferd., Professor an der Industrieschule, Kaiserslautern.
Rhodius, G., Fabrikbesitzer, Linz a. Rhein.
Richter, C., Chemiker (F. Bayer's Alizarinfabrik) Elberfeld.
Richter, K., Chem. Laboratorium d. Polytechnicums, München.
Richter, V. von, Professor, Zwingerplatz 3, Breslau.
Riemerschmid, H., Maximilianstr. 37, München.
Riese, Dr. F., Kuttenhofweg 23, Frankfurt a. M.
Riess, Dr. Joh., Augustinergasse 13, Heidelberg.
Rieth, Dr. R., Universität, Bonn.
Rietschel, Georg, Chemiker, Alaunstr. 82 I, Dresden.

Riggs, G. W., Care of Professor W. B. Potter, Washington University, St. Louis, Mo., U. St. A.
Rik, Gusztáv, Dr., Assist. am Chem. Laboratorium, Landstr., Pesth.
Rilliet, Albert, Genf.
Rinne, Dr. A., Fabrikstr. 26, Ruhrort.
Rising, Dr. W. B., University of California, Oakland, Californien U.S.A.
Rittershausen, Dr. Aug., Apotheker, Herborn, Nassau.
Ritthausen, Dr. H., Prof., Tragheim. Kirchenstr. 77, Königsberg i. Pr.
Robbins, C. A., 91 Fultonstr., New-York.
Roderburg, Dr. Fritz, 9 Rue des poissonniers, Löwen, Belgien.
Röderer, Dr., Assistent, Univers.-Laboratorium, Freiburg i. B.
Roemer, Dr. Herm., care of Dr. Schunk's Laboratory, Kersall near Manchester.
Roemer, Dr. Peter, Alizarin-Fabrik von C. Neuhaus, Stockmannsmühle, Elberfeld.
Roesch, Ludwig, Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Roessler, H., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M.
Roethlingshöfer, Carl, Drozdow bei Czerhowitz (Böhmen).
Rogge, Chemiker, per Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
Rohde, Dr. W., Chem. Fabrik, Rheinau bei Manheim.
Rohn, Dr. Wilh., Schwanheim bei Bensheim.
Roos, Dr. P. F. van Hamel, Stirling Chemical Works, Stratford, London E.
Roscoe, Dr. St. E., Professor, Owens-College, Manchester.
Rose, Dr. A., Fabrikdirector, Schöningen bei Braunschweig.
Rose, Dr. F., Prof., Fegergasse 3, Strassburg (Elsass).
Rose, Dr. H., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Rosenthal, Dr. G., 7 Jeffnies Square, St. Maryaxe, London E. C.
Rosenthal, Dr. J., Professor, Erlangen.
Rossum, A. van, Apotheker, Catharinen-Kirchhof 19, Hamburg.
Rotering, Dr. Ferd., Apotheker, Kempen, Reg.-Bez. Düsseldorf.
Rothe, C. E., Chemiker, bei Th. Peters in Chemnitz.
Rother, Dr. Paul, per Adr. Capelle & Gätschenberger, Fürth.
Rotmann jun., N., Burgsteinfurt i. Westf.
Rücker, August, Univers.-Laborat., Würzburg.
Rügheimer, Dr. Leopold, Neckarbad, Tübingen.
Rudnew, Dr. Woldemar, Chem. Labor. d. kaiserl. Univ., St. Petersburg.
Rudolph, Dr. Christian, Besselstr. 3, Königsberg i. P.
Rump, Ch., Chemiker, Hannover.
Rumpf, Dr. G., Koselstr. 10, Frankfurt a. M.
Rundspaden, Dr., Hameln an der Weser.
Ruoff, D. Georg, pr. Adr. J. Girsberger, Ritterstr. 12, Hottingen-Zürich.
Russel, Dr. W. J., Professor, F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace, St. Johns Wood, London.

Rytel, Cesar, Chemiker d. Rüben-Zuckerfabrik, Oryszew bei Ruda-Guzowska, Eisenbahn-Station.
Sabanejeff, Alex. von, Universitäts-Laboratorium, Moskau.
Sachsse, Dr. Robert, Privat-Docent der Agriculturchemie an der Universität, Löhrs-Platz 1, Leipzig.
Sadtler, Prof. S. P., University of Penns., Philadelphia, Pa., U.S.A.
Saligny, A. de, Strada Scaunele 21, Bukarest.
Salkowski, Dr. H., Domstr. 19, Königsberg.
Salomon, Dr. F., Abbenrode i. Harz.
Salter, Mortyn J., 112 Forestroad, Dalston, London.
Santos e Silva, J. dos, Universitäts-Laborat., Coimbra (Portugal).
Sartori, Carl, Stolberg bei Aachen.
Sauer, E., stud. chem., Chem. Institut d. Univers., Strassburg i. E.
Saur, Dr. Richard, Flamersheim, Reg.-Bez. Cöln.
Saytzeff, Alex., Prof. d. Chemie an d. Univers., Kasan.
Saytzeff, Mich., in Kasan.
Schaal, Dr. Eug., Chem. bei F. Hufschmidt, Vogelsaue b. Elberfeld.
Schade, Dr. H., Schulgutstr. 3 pt. rechts, Dresden.
Schaer, Dr. Ed., Docent, Zürich.
Schäfer, Dr., chez Mr. Deléarde, 158 Rue Solferino, Lille.
Schaffner, M., Fabrikdirector, Aussig (Böhmen).
Schatz, Dr. E., 63 Zwickauerstr., Chemnitz.
Schäuffelen, Dr. A., Maximilianstr. 41/2, München.
Schdanoff, Eug., Chem. Laborat. der Universität, St. Petersburg.
Scheele, Dr. E., Polytechnicum, Aachen.
Scheffer, J. D. R., Universitäts-Laboratorium, Leiden.
Scheffer, Dr. G., Ultramarinfabrik, Pfungstadt bei Darmstadt.
Scheid, Dr. Max, Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Scheiding, Dr. F., Steinstr. 50, Schönebeck a. E.
Schenkel, Dr. Jul., Dir. d. chem. Fabrik Eisenbüttel, Braunschweig.
Schertel, Dr. A., Freiberg, Sachsen. [Zürich.
Scheure, Hugo, pr. Adr. Frau Gugolz-Schreizer, 227 Oberstrass bei
Schickendanz, Prof. Fried., Hüttenwerk Pilliade, Argent. Republik.
Schiel, Dr. J., Baden-Baden.
Schiele, Dr. L., Jena.
Schiff, Felix, Zucker-Raffinerie, Bahnhofstr. 4, Braunschweig.
Schiff, Dr. Rob., Istituto chimico dell' università, Rom.
Schiller, Rud., Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk.
Schilling, Dr. N. H., Director d. Gasanstalt, München.
Schleisner, Axel, Ryesgade 125a, Kopenhagen.
Schlieper, Ad., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
Schlieper, G., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
Schmid, Friedr., phys.-chem. Laborat. d. Prof. Wiedemann, Leipzig.
Schmid, Heinr., Assist. a. d. Schule f. industr. Chemie, Mülhausen i. E.

Schmidt, Ed., Apotheker, Vernex-Montreux, Schweiz.
Schmidt, Dr. Carl, Prof., Chem. Labor. d. Universität, Dorpat.
Schmidt, Dr. E., Universitäts-Laboratorium, Halle a. S.
Schmidt, Dr. O., Professor an der Thierarzneischule, Stuttgart.
Schmidt, Thorwald, pr. Adr. Chemiske Fabrikker, Aalborg i. Dänemark.
Schmitt, Dr. R., Professor, Polytechnicum, Dresden.
Schmitz, A., stud. chem., Chem. Institut d. Univers., Strassburg i. E.
Schmöger, M., Assist. a. d. landw. Versuchs-Station, Möckern b. Leipzig.
Schmuziger, Dr. F., Chem. Assistent d. med. Klinik der Univers., Plattenstr., Fluntern — Zürich.
Schneider, Dr. W. von, Maksimilianowskaja-Str., Haus Merz, [St. Petersburg.
Schnell, A., Burgdorf, Schweiz.
Schöller, Caesar, per Adr. Rud. Schöller, Zürich.
Schöller, F., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
Scholwien, Alb., phys.-chem. Laborat. d. Prof. Wiedemann, Leipzig.
Schöne, Dr. Emil, Professor d. Chemie a. d. landw. Akademie Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moscau.
Schorm, Dr. J., Fabrikbesitzer, Wien.
Schrader, Dr. C., Thalstr. 1, Leipzig.
Schrader, Ernst, Stud. phil., Königsstr. 80, Königsberg i. Pr.
Schraube, Dr. C., Arcis-Str. 1, München.
Schrauf, Prof. d. Mineralogie, Universität, Wien.
Schreder, Dr. J., Comédiengase 1, Wien II.
Schreiber, Dr. G., Schlebusch i. Rheinpr.
Schreiber, Dr. Gerh., Assistent a. chem. Laborat. d. Königl. Höher. [Gewerbesch., Chemnitz.
Schreiner, Dr. Ph., Triesdorf bei Ansbach.
Schröder, Adolph, Stud. chem., Groner Chaussée 6, Göttingen.
Schrohe, Dr. A., Akademiegebäude 2, Strassburg i. E.
Schröter, Hugo, Fabrik von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Schuchardt, Dr. Th., Fabrikbesitzer, Görlitz.
Schuhmacher, Dr. Emil, Schwanenplatz 307, Luzern.
Schumann, Otto, stud. chem., Neckarstr. A 9, Tübingen.
Schukowsky, Dr. A., Pharmaceut. Laborat. d. Univ. Moskau.
Schür, Dr. O., Stettin.
Schütz, Dr. Hans, Schellingstr. 29, München.
Schulte, Dr. E., in Firma Dr. L. C. Marquardt, Bonn.
Schultz, Dr. G., Poppelsdorfer Allee 94, Bonn.
Schultz, Rich., stud. chem., Neckarstr. A 9, Tübingen.
Schultz, Dr. H., Magdeburg.
Schultz, Dr. Jul., Braunschweig.
Schulze, Dr. Ernst, Professor am Polytechnicum, Zürich.
Schulze, Otto, stud. chem., Oberbadgasse 8, Heidelberg.
Schwanert, Professor H., Greifswald.
Schwarz, Alfr., stud. chem., Westl. Hauptstr. 87 II, Heidelberg.

Schwarze, Dr. Felix, Heinrichsstr. 7 II., Dresden, Neustadt.
Schwarzenbach, Dr. Val., Professor a. d. Universität, Bern.
Schwarzwälder, Wilh. O., 148 Lawrencestr., Brooklyn City (N.-York).
Schwengers, F., Chemiker, Uerdingen a. Rhein.
Schwöder, H., Chemiker für die Graf von Stockau'sche Herrschaft, Napagedl, via Prerau in Mähren.
Seelig, E., Heilbronn in Würtemberg.
Seippel, Dr. C., Alleestr. 70, Barmen.
Semper, Dr. Aug., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand.
Sendtner, R., stud. chem., Kath. Kirchenplatz 1, Erlangen.
Senfter, Dr. Rich., Oppenheim a. Rhein.
Senhofer, Dr. C., Professor, Innsbruck.
Seybel, Paul, Liesing bei Wien.
Seyberth, Dr. Herm., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Seyferth, Dr. A., Director der Zuckerraffinerie, Braunschweig.
Shadwell, John, Meadowsbank, Melksham, Wilts, Engl.
Sicherer, J. C. L., Leiden.
Sieber, Dr., Chemiker, Barmen.
Siegfried, Dr. L., per Adr. H. & E. Albert, Bieberich a. Rh.
Siegle, G., Fabrikbesitzer, Stuttgart.
Siegwart, Ed., Chemiker der Fabrik zu Schweizerhalle bei Basel.
Siermann, Dr., E., Pommerenzdorf bei Stettin.
Siewert, Dr. Max, Prof., Landw. Versuchs-Station Poggenpfuhl 10, Danzig.
Sigel, Dr. Otto, Charlottenstr. 19, Stuttgart.
Silber, Paul, Chem. Laborator. des Polytechnicum, München.
Silva, R. D., rue monsieur le Prince 33, Paris.
Sintenis, Dr., adr. F. Bayer & Co., Elberfeld.
Sipöcz, Ludwig, Assistent am Laboratorium des Professor Ludwig, K.K. allgem. Krankenhaus, Wien.
Skraup, Dr. Zdenko, Assistent am Univers.-Laborat., Wien IX.
Smith, Harry John, Univers.-Laborat., Waisenhausstr., Leipzig.
Smith, Dr. Angus, F. R. S., Manchester.
Smith, Dr. Lawrence, Louisville, Kentucky, U. St. A.
Smith, Watson, Techn.-chem. Laborat. d. Polytechnicum, Zürich.
Smith, Dr. W. French, Sommerville Station, corn. Somerville Ave & Bowstr., Boston, Mass.
Smyth, Geo A., care of Professor E. C. Smyth, Andover, Mass.
Sokoloff, Professor N., landwirthschaftliches Institut, Petersburg.
Sommaruga, Dr. E. Frhr. von, Wien.
Sostmann, E., Zuckerfabrik, Minsleben bei Wernigerode.
Souza, A. Ennes de, Universitäts-Laboratorium, Zürich.
Specht, C., Fabrikant, Langegasse 736, Prag.
Spencer, J. H., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.
Spiegelberg, Ludw., Apotheker, Langefuhrstr. 40, Greifswald.

Spiess, Ernst, Lehrer an der Kreisgewerbeschule, Nürnberg.
Spiller, John, 2 St. Marys Road, Canonbury, London N.
Spiller, Will., 9 Fenchurchstr., London.
Spindler, Dr. H., Assistent a. landw.-phys. Institut, Lindenau-Leipzig.
Spitzer, Dr. F. V., 6 Berggasse, Wien IX.
Spring, Walter, 32 Rue Beckmann, Lüttich.
Städel, Dr. W., Professor, Münzgasse, Tübingen.
Stahl, Dr. C., Tacony Chemical Works, Bridesburg, Philadelphia Pa.
Stahlschmidt, Professor, Polytechnicum, Aachen.
Stecher, R., Apotheker, Stade (Hannover).
Steimmig, G., Dirigent der Zuckerfabrik, Bahrendorf bei Langenweddingen.
Steiner, Dr. A., Chem. Laboratorium, Leutschau, Ob. Ungarn.
Steiner, Dr. A., Löwengrube 4, München.
Stelzer, Dr. W., Pegau bei Leipzig.
Stenhouse, Dr. J., 17 Rodney-Street, Pentonville, London.
Stern, Dr. Bernh., Zuckerfabrik, Dröbel bei Bernburg.
Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Schulstr. 1, Hamburg.
Stillmann, John M., University of Californien, Oakland, Californien.
Stohmann, Professor F., Universität, Leipzig.
Stölzel, Professor C., Polytechnicum, München.
Storck, F., Chimiste, 23 Place de l'Hôtel de ville, Havre.
Strakosch, Dr. J., Zuckerfabrik, Hohenau bei Lundenburg i. Mähren.
Strauss, Dr. Jul., Lehrer an der Handelsschule, Nürnberg.
Strokirk, C. G., Orebro, Schweden.
Stroof, J., Technischer Director der chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M.
Struve, Oscar, stud. chem., Univ.-Laborat., 41 Fleethörn, Kiel.
Struve, H., Tiflis.
Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska. U. S. A.
Stüber, Dr. O., Königstr. 14, Stuttgart.
Stuckenberg, Dr. K., pr. Adr. B. Schruf, Glückstr. 9 III, München.
Sturz, W., Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasilien.
Stutzer, Dr. A., Landw. Institut, Göttingen.
Suchsland, R., Swansea (England).
Suckert, Dr. Jul.. care of Hy. Gelien, 155 Maiden Lane, New York.
Suida, Dr. Wilh., Knöbelstr. 8 III, München.
Sulzer, Apotheker, Winterthur, Schweiz.
Swarts, Professor Th., Universität, Gent.
Symons, Dr. R., Fabbrica Lombarda di Prodotti Chimici, Milano.
Szembek, Georg Graf von, Batorystr., Gebhardts Haus, Krakau.
Szerszenski, Thaddeus, zur Schlossmühle, Proskau.
Szontágh, Dr. Oscar, Oeconomy-Verwaltung Csepreg, letzte Post Bükk — Ungarn.
Tappeiner, Dr. H., Assistent am Patholog. Institut, München.

Tawildarow, Dr. Nicol., technolog. Institut, St. Petersburg.
Telle, Apotheker, Leipzig.
Than, Dr. C. von, Prof., Universitäts-Laborat., Landstr. 42, Pesth.
Thiel, Dr. C. E., Prof. der Chemie, 44 Heinrichsstr., Darmstadt.
Thomson, John S., 8 So. Graystr., Newington, Edinburgh.
Thomson, John Millar, Kings College, London.
Thorne, Leon. Temple, 11 Fortess Terrace, Kentish Town, London NW.
Thörner, Wilh., cand. chem., Hasestr. 71, Osnabrück.
Thorp, Will., 39 Sandringham Road, Kingsland, London E.
Tibiriça-Piratininga, Jorge, Hohenheim bei Stuttgart.
Tiegs, P., Apotheker, Regenwalde (Pommern).
Tilden, Dr. W. A., Ite College, Clifton near Bristol, England.
Tillmanns, Dr. C., Fabrikbesitzer, Crefeld.
Tjaden Moddermann, Dr. R. S., Prof. a. d. Univ., Groningen.
Tobias, G., Coswig in Anhalt.
Toeigl, Johann, Apotheker, Spalata.
Tollens, Dr. B., Professor am Agricult.-chem. Laboratorium der Univers., Göttingen.
Topf, Gust. (Einj. Freiw. im 19. Feld-Art.-Reg.), Krämpferstr. 35, Erfurt.
Topp, Dr. Hermann, pr. Adr. Hell & Sthamer, chemische Fabrik, Schönebeck a. E.
Traube, Dr. Moritz, Junkerstr. 7, Breslau.
Trautmann, V., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.
Treumann, Dr. J., Kramerstr. 18, Hannover.
Trommsdorff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Erfurt.
Troschke, Dr. H., Hohenheim bei Stuttgart.
Tschermak, Dr. G., Director d. KK. Hof-Mineralien-Cabinets, Wien.
Tscherniak, Dr. S., 1 Place de la Croix Rouge, Paris.
Tuba, L. von, Prof a. d. landwirth. Akademie zu Klausenburg (Ungarn).
Tuchschmidt, Dr. C., Prof., Chem. Fabrik zu Eichel per Eisenach.
Tust, E., Chemiker (F. Bayer's Alizarinfabrik), Elberfeld.
Ulbricht, Dr. R., Prof., Landwirthsch. Lehranstalt, Ungar. Altenburg.
Umlauft, Wenzel, Plan bei Marienbad in Böhmen.
Ungerer, Albert, Simmering bei Wien.
Upmann, Dr. J., Oestrich a. Rh.
Uppenkamp, Dr. Jul., Grevenbruck bei Siegen i. Westf.
Urbanis, Silvie, Chemiker, Triest.
Urech, Dr. F., Polytechnicum, München.
Urich, Dr. A., Zuckerfabrik, Wasserleben a. Harz.
Valentin, Will., School of Science, South-Kensington, London.
Valentiner, Friedr., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Viefhaus, A., Techniker, adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
Vierthaler, Aug., Prof. a. d. Akademie f. Handel u. Nautik, Triest.
Virchow, Carl, Chem. Universitäts-Laboratorium, Bonn.
Vital, J., Heugasse 3, Heidelberg.

Voerkel, Rudolph, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld.
Vogel, Professor A., 27 Aloisstr., München.
Vogel, Hans, Lyceum, Strassburg i. E.
Vogt, G., Ingénieur, 14 Rue de Rivoli, Paris.
Vohl, Dr. Herm., chem.-technisches Laboratorium, Cöln.
Voigt, O., Chemiker, Farbenfabrik, Neuwerk bei Oelze.
Voigt, Dr., Director der Paraffin- u. Mineralölfabrik Gerstewitz bei Weissenfels.
Voigtländer-Tetzner, Emil, Schweizerthal bei Burgstädt i. Sachsen.
Voit, Dr. C., Professor, Universität, München.
Volhard, Dr. J., Professor, Universität, München.
Völker, Professor A., F. R. S., 39 Argyle Road, Kensington, London.
Vorbach, Emil, Hüttenmeister d. Prager Eisenindustrie-Gesellschaft, Kladno, Böhmen.
Vormbaum, F., per Adr. J. W. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln.
Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Fresenburg per Oldesloe in Holstein.
Wachendorf, Dr. Carl, an der Ketzerbach 505, Marburg.
Wagner, Gust., Amalienstr. 81, Carlsruhe.
Wagner, Dr. E., Pesth.
Wagner, Geo., Chem. Laborat. d. Universität, St. Petersburg.
Wagner, Paul, 27 Heinrichstr., Cöthen,
Wagner, Dr. R., Hohe Str. 4, Stuttgart.
Wagner, W., Apotheker, Alter Markt 36, Frankfurt a. M.
Wahl, Dr. Wm. H., (Wagners Free Institute) 17th & Montgomery Ave, Philadelphia Pa.
Wahl, Emil, Assistent am Universitäts-Laboratorium, Zürich.
Wald, Heinrich, Practicant a. K.K. Haupt-Münz-Amt, Wien.
Waldschmidt, Dr. Ernst, Wildungen i. Fürstenth. Waldeck.
Waldthausen, Adolf, Malstatt bei Saarbrücken.
Walker, J. Fr., M. A., Sidney College, Cambridge, England.
Wallace, Shippen, Burlington, New-Jersey, U. S. A.
Wallach, Dr. Otto, Professor. Univ.-Laborat., Bonn.
Waller, Prof. Elwyn, School of Mines, New York.
Walz, Dr. Isidor, Analytical & consulting Chemist, 18 Exchange Place, New York.
Wanstratt, R., Maatschappy voor Chem. Industrie, Amsterdam.
Warder, R. B., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Warnecke, Dr. Georg, pr. Adr. Trowitz, Apotheker, Altona.
Wartha, Vinc., Professor der Chemie, Buda-Pesth.
Wasserfuhr, Emil, Chemiker, Einergraben bei Barmen.
Wassermann, Dr. Max, 35 Rue Rochechouart, Paris.
Watt, Alex., care of Mess. Macfie & Sons, 34 Moorfields, Liverpool.
Weddige, Dr. A., Privatdocent u. Assistent am Univ.-Lab. Leipzig.
Weigelt, Dr. Curt, Dir. d. landw. Vers.-Station, Rüfach, Oberels.
Weil, Fr., Ing. des arts et manuf., Rue des Petites Ecuries No. 13, Paris.

Weiler, Dr. Julius, per Adr. J. W. Weiler & Co., Cöln.
Wein, Dr. Ernst, Assistent d. landw. Versuchs-Station, Louisenstr. 46, [München.
Weinmann, Joh., Chemiker, St. Ludwig b. Mülhausen i. E.
Weinzierl, Julius, Neustadt — Magdeburg.
Weirich, Julius, Ballhausgasse 2, Strassburg i. E.
Weith, Dr. W., Prof., Universität, Zürich.
Wekker, Roman, Chemiker d. Zuckerfabrik Chodorkoff bei Schitomir, Gouv. Volhynien.
Welde, H., Stud., Ritterstr. 45 II, Leipzig.
Welkow, Dr. A., Professor a. d. Universität, Agram.
Wenghöffer, Ludw., chem. phys. Laborat. d. Prof. Wiedemann, Leipzig.
Weppen, Dr. Herm., Markoldendorf bei Einbeck.
Weselsky, Dr. Ph., Professor am Polytechnicum, Wien.
Weskott, Friedrich, 116a Königs Str., Elberfeld.
West, Dr. Paul, Verein. Chem. Fabriken, Leopoldshall bei Stassfurt.
Wey, Ernst, Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.
White, A. H. Scott, The High School, Nottingham, England.
Wibel, Dr. Ferd., Hamburg.
Wibel, Dr. Karl, Prof. der Chemie am akadem. Gymnasium, Hamburg.
Widnmann, E., Assistent, Polytechnicum, München.
Wiegand, Fr., Bellevue 11, Cassel.
Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV.
Wiesinger, Dr. H., Assistent, Chem. Laboratorium, Göttingen.
Wigmann, Th., Universitäts-Laboratorium, Leiden.
Wilde, de, Professeur de l'école militaire, Brüssel.
Wilhelmi, Dr. F., Reudnitz bei Leipzig.
Willgerodt, Dr. C., Privat-Docent, Freiburg i. Br.
Williams, John, F. C. S., adr. Hopkins & Williams, 16 Cross-Street, Hatton-Garden, London.
Williams, W. Carleton, Owens College, Manchester.
Willigk, Professor E., Universität, Prag.
Willm, Dr. E., chef des travaux chimiques de la faculté de médicine, Boulevard Monte Parnass 82, Paris.
Winkelhofer, E., Prof. a. d. landw. Landesmittelschule, Neutitschein, [Mähren.
Winkler, Dr. Clemens, Prof. an der Bergakademie, Freiberg, Sachs.
Wippermann, Dr. R., 27 Laurentiusstr., Elberfeld.
Wischin, Dr. G., Leverkusen.
Wislicenus, Dr. J., Professor, Universität, Würzburg.
Witt, Dr. Otto N., Star Chemical Works, Brentford, London W.
Witte, Dr. Friedr., Senator, Rostock.
Wittenstein, Dr. E., adr. Gustav Wittenstein, Barmen.
Wölz, Adolf, Chemiker, Anilin-Fabrik zu Ludwigshafen a. Rh.
Wolf, Dr. Alfred, Alizarine & Anthracene Works, Stowage Creek Road, Deptford, London S. E.

Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware.
Wolff, Dr. Jos., Biberich a. Rhein.
Wolff, C. E., Assistent a. Chem. Laborator. d. Univers., Würzburg.
Wolmann, St., Firma Gebr. Glossier, Dampfkesselschmiede, Frankenthal, Bayr. Pfalz.
Wolters, Dr. W., Striegau.
Woodcock, Reginald Cowdell, Assistent, Roy. Agricult. College, Cirencester, Gloucester, England.
Wreden, Dr. Felix, Berginstitut, Qu. 28, St. Petersburg.
Wright, Dr. C. R. A., Lecturer at St. Marys Hospital, London W.
Wroblewsky, Dr., technol. Institut, St. Petersburg.
Wrubl, F., Assistent a. chem. Laborat. der Hochschule für Bodencultur, Laudonstr. 17, Wien VIII.
Wrzesinski, Stanislaus, pr. Adr. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz.
Wunder, Dr. G., Prof. a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg, [Böhmen.
Wunder, Justin, Lauf bei Nürnberg.
Wurster, Dr. C., Marnesia Staden 3, Strassburg i. E.
Wuth, Dr. A., Fabrikbesitzer, Ramsbottom near Manchester (England).
Wuth, H., Plökstr. 81, Heidelberg.
Wyss, Georg, 226 Neuestr., Oberstrass — Zürich.
Zaengerle, Professor M., Realschule, München.
Zanni, Dr Jos., Stamboul 1 u. 2, Constantinopel.
Zeidler, Dr. Franz, Neubaugasse 43, Wien VII.
Zeidler, Dr. Othmar, Assistent am Univers.-Laboratorium, Wien.
Zerener, Dr. H., Berlinerstr. 1a, Magdeburg.
Ziegesar, Hein. v., Baron, Zuckerfabrik, Wendessen b. Wolfenbüttel, [in Braunschweig.
Ziegler, Jacob, Neftenbach bei Winterthur.
Ziegler, Dr. J., Feldstrasse 8, Frankfurt a. M.
Zimmermann, Dr. C., Knüppelmarkt 95, Duisburg.
Zimmermann, Ferd. Aug., Fin Court, Fenchurch Str. 7., London E. C.
Zincke, Dr. Th., Professor, Marburg.
Zoeller, Dr. Ph., Professor, Chem. Laborat. d. K. K. Hochschule für Bodencultur, Wien.
Zorn, Dr. W., 17 Plattenstr., Hottingen — Zürich.
Zotta, Vict. von, Adjunct a. Universitäts-Laboratorium, Prag.
Züblin, Julius, Assistent a. Analyt. Laborat. d. Polytechnicum, Zürich.
Zulkowsky, K., Prof. d. chem. Technologie a. K. K. Institut zu Brünn.
Zwick, Dr., Lehrer a. d. Gewerbeschule, Coblenz.
Zwiffelhofer, G., P.I., No. 7, Mannheim.

2. Ausserordentliche.

Beckurts, Dr. Heinr., Collegium Carolinum, Braunschweig.
Bibano, N. A., Chemiker d. Alizarinfabrik v. Solowjew, Kirschatsch, Gouvern. Wladimir.

Calderon y Arana, Professor a. d. Univers. Santiago de Galicia, z. Z. Collège de France, laboratoire de Mr. Berthelot, Paris.
Clark, J. Edmund, B. Sc., 20 Bootham, York, England.
Dieterich, Eugen, Fabrikant pharmac. Präparate, Helfenberg bei [Dresden.
Erréra, Léon, 6 Rue Royale, Brüssel.
Eykmann, J. F., Director d. chem. Laborat., Yokohama, Japan.
Fraude, Dr. Georg, Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften, [München.
Frerichs, Dr. Fr., Jüdenstr. 3a, Göttingen.
Friedländer, Dr. Paul, Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch., München.
Garzarolli Thurnlack, Carl von, Assistent a. Univ.-Labrat., Gratz.
Gruber, Dr. Max, Assistent a. chem. Institut d. Universität, Wien.
Guthrie, Dr. Frederick, Professor der Physik a. School of Mines, 24 Stanley Crescent, Notting Hill, London.
Haensel, Gust., Firma Heinr. Haensel, Fabrik äther. Oele, Pirna a. E.
Hagenbeck, Dr. Huldreich, 44 Rue du Billiard, Brüssel.
Hanzen, Adolf, Poppelsdorf 64, Bonn.
Hartmann, Oscar, Assistent a. Schloss-Laborator., Tübingen.
Hein, Max, Fabrikbesitzer, 7 Catharinenstr., Breslau.
Hintz, Ernst, Chem. Institut, Strassburg i. E.
Isenbeck, Adolph, Chem. Institut, Strassburg i. E.
Kalb, Georg, Chemiker d. Zuckerfabrik, Böhlingen bei Stuttgart.
Kinnicutt, L. P., per Adr. Jonas Cahn, Bonn.
Köppen, Dr. Rudolph, Apotheker, Waldenburg i. Schlesien.
Krafft, Carl, cand. ph., Christiania.
Krause, Dr. G., Cöthen.
Kretschy, Dr. Michael, Waisenhausgasse 8, Wien IX.
Laire, G. de, 92 Rue St. Charles Grenelle, Paris.
Lindhorst, Rich., stud., Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris.
Pagenstecher, Alexand., Chem. Institut, Strassburg i. E.
Pannes, Michael, Poppelsdorf. Allée 96, Bonn.
Pfeifer, Dr. Herm., Freiburg i. Br.
Portius, Dr. Karl, Lehrer a. d. landw. Lehranstalt, Hohenwestedt, [Holstein.
Rimbach, Dr. E., Apotheker, Jülich.
Rommelaere, Léonce, Professor am Musée de l'Industrie, 44 Rue de Namur, Brüssel.
Rost, Dr. Adalbert, Lehrer d. Chemie a. d. höh. K. Gewerbeschule, Königsthor 1, Cassel.
Sachtleben, Rud., Univers.-Laborator., Halle a. S.
Schacherl, G., Assistent a. Univers.-Laborator., Gratz.
Schiff, Dr. Hugo, Professor, Laboratoire di Chimica dell' Università, [Turin.
Schlumberger, Albert, Fabrikbesitzer, 44 Rue de Billiard, Brüssel.
Schmitz, Hubert J., Chem. Institut, Strassburg i. E.

Schreurs, H. J. H., Nieuwe Ryn, Leiden.
Schunk, Dr. E., Kersall near Manchester.
Thomson, George C., Chem. Institut, Strassburg i. E.
Treadwell, F. P., Univers.-Laboratorium, Heidelberg.
Zoernig, C., Chemiker, Bensberg bei Cöln.

Zusammenstellung.

Ehren-Mitglieder	12
Einheimische Mitglieder:	
a) ordentliche	181
b) ausserordentliche	11
Auswärtige Mitglieder:	
a) ordentliche	1344
b) ausserordentliche	46
	1594.

Die HH. Mitglieder werden höflichst ersucht, alle Adressen-Veränderungen unmittelbar der Verlagsbuchhandlung (Ferd. Dümmler, Charlottenstr. 77, Berlin SW.) anzuzeigen, damit keine Unregelmässigkeiten in der Versendung der „Berichte" vorkommen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

LUDWIG CARIUS

geb. 24. Aug. 1829. gest. 24. April 1875.

Google

HEINRICH HLASIWETZ

geb. 7. April 1825. gest. 8. October 1875.

Digitized by Google

geb. 3. März 1817. gest. 30. Nov. 1875.

Negativ v. J. Ganz, Zürich. Druck der Autotype C.° London.

Digitized by Google

Alphons Oppenheim

geb. 14. Febr. 1833 gest. 16. Sept. 1877.

Digitized by Google

FRANZ VARRENTRAPP

geb. 29. Aug. 1815. gest. 1. März 1877.

Digitized by Google

Sitzung vom 15. Januar 1877.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Die Protocolle der Generalversammlung und der letzten ordentlichen Sitzung werden genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die Versammlung, indem er den Wunsch ausdrückt, dass der Gesellschaft und ihren Mitgliedern das neue Jahr ein recht erspriessliches sein möge. Er theilt darauf mit, dass sämmtliche in den neuen Vorstand gewählten Mitglieder die Wahl dankend angenommen haben. Er verliest den nachfolgenden Brief des Präsidenten Herrn F. Wöhler:

„Wenn man in ein Lebensalter eingetreten ist, in welchem die Kräfte es versagen, uns an der Entwickelung der Wissenschaft ferner zu betheiligen, so ist es ein befriedigendes und wohlthuendes Gefühl, zu erfahren, dass man von der mit so glänzenden Erfolgen an dem Aufbau derselben wirkenden jüngeren Generation nicht vergessen ist. Als Zeichen eines solchen Gedenkens dessen, was ich einstens zu unserer Erkenntniss auf dem Gebiete der Chemie beizutragen mich bemüht habe, darf ich die ehrenvolle Auszeichnung betrachten, die mir durch Erwählung zum auswärtigen Präsidenten der chemischen Gesellschaft geworden ist. Indem ich mit Freude dieses Amt für gegenwärtiges Jahr dankerfüllt annehme, werde ich es mir zur Aufgabe machen, den damit verbundenen Anforderungen nach Kräften zu entsprechen.

Göttingen, 1. Januar 1877.

Mit vorzüglicher Hochachtung

Wöhler."

An den Vorstand der deutschen
chemischen Gesellschaft.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden ernannt die Herren:

Ober-Stabsarzt Dr. Loewer, Lützowplatz 2, Berlin,
Dr. Wilhelm Will, Mauerstrasse 41, III, Berlin,
Ehler Cuno, Beuthstrasse 16, Berlin,
Dr. Richard Kirchner, Anhaltstrasse 17, Berlin,
Dr. John James Mackenzie, Josephstrasse 18, Berlin,
Commercienrath Jul. Kauffmann, N. Grünstr. 18, Berlin,
Dr. Otto Wolkenhaar, Apotheker in Leer, Ostfriesland.

Professor Dr. Wolcott Gibbs, Cambridge, Mass. U. S. A.,
Dr. Emil Berglund in Göteborg, Schweden,
Dr. A. Winther,
Dr. C. Wittlinger,
R. Göring,
} Universitätslaboratorium zu Giessen,
Dr. E. Kuthe in Cöthen,
Albert Hertel,
M. Demin von Wasowicz,
} Universitätslaboratorium in Freiburg i. Br.
Dr. Schack Sommer, Harzer Bleiwerke in Osterode a. H.,
Dr. Wilh. Lenz, Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden,
Dr. Albert Klaye, 23 Hammerstrasse, Basel,
Domenico Pecile, Assistent a. d. Stazione Agraria, Turin,
Alfred Michel, Fabrikbesitzer in Eilenburg,
Dr. Herm. Ost, Universitätslaboratorium in Leipzig,
Max Seidel, Fabrikdirector in Worms,
O. Leverkus, 61 Faulkner-Street, Manchester.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen:

Fräulein Lydia Sesemann, Dr. phil., physicalisch-chemisch. Laboratorium zu Leipzig (durch A. Keil u. L. Ehrlich),

und die Herren:

Dr. Georg Zirnite, Universitätslaboratorium (durch Schotten und Tiemann),
Max Cohn, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Academie, Klosterstr. 36 (durch Liebermann und Tiemann),
} Berlin,
Prof. Dr. Pierre de P. Ricketts,
James S. C. Wells,
Ed. G. Love, Assistenten
} an der School of Mines, New-York City, U. S. A. (durch P. T. Austen und A. W. Hofmann.)
Marcus Benjamin, 117th East Street,
S. Anthony Goldsmith, 142th West Street,
} New-York City U. S. A. (durch dieselben),
M. Malvern Iles, Fellow of the John Hopkins University, Baltimore U. S. A. (durch dieselben),
Dr. Georg Schröder,
Ferdinand Becker,
Alexander Icely,
} Universitätslaboratorium zu Basel (durch Piccard und Krafft),
August Humbert, Adresse Herren Monnet & Co., La Plaine bei Genf (durch dieselben),
Dr. Ernst Ihlée, Zuckerfabrik Groeningen, Regierungsbezirk Magdeburg (durch R. Fittig und F. Tiemann),

G. Seidel, G. Reinhardt, physicalisch-chem. Laboratorium zu Leipzig (durch A. Keil und L. Ehrlich),

Wilhelm Averdam, Eduard Böcking, Gottfried Haas, Georg Metzger, Eduard von Rudzinsky-Rodno, Hermann Sachtler, Heinrich Schnapp, Wilhelm Sonne, Dr. Emil Zeitschel, Assistent, Chemisches Laboratorium der Universität Würzburg (durch J. Wislicenus und M. Conrad),

Paul Hamberger, Assistent am chemischen Laboratorium der Universität Breslau (durch V. von Richter und C. Liebermann),

Dr. Francis R. Japp, 40 Meckenheimer Strasse, Bonn a. R. (durch O. Wallach und A. Bernthsen),

Hermann Götter, Universitätslaboratorium Tübingen (durch Lothar Meyer und W. Städel),

Iwan Ponamoroff, Assistent am Chemischen Laboratorium zu Odessa (durch A. Eghis und W. Petrieff),

G. M. R. Asmus, 173 Harlemmer Straat in Leiden (durch Franchimont und van Bemmelen),

P. van Romburgh, 8 Wonkersteeg in Leiden (durch dieselben),

Gabriel Kasantzeff in Ekaterinburg, Gouvernement Perm, Russland, (durch N. Menschutkin und G. Wagner),

Alexis Wischnegradsky, Chemisches Laboratorium der Universität Petersburg (durch dieselben),

Professor Dr. H. Schwarz, Fr. Hinteregger, Assistent an der technischen Hochschule, Dr. Friedrich Reibenschuh, Professor an der Realschule, zu Graz (durch Maly und Wichelhaus),

August Breuer, Chemisches Institut der Universität Marburg (durch Zincke und Wichelhaus),

Dr. Karl Eickemeyer, Assistent an der Gewerbeschule zu Barmen (durch Körner und Tiemann).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Johannes Wislicenus, Adolph Strecker's kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Sechste Auflage. Braunschweig 1875 — 76; III. und IV. Abtheilung.

Im Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 184, Heft 1 und 2.

American Chemist, vol. VII, No. 3.

Bulletin de la Société chimique de Paris, tome XXVI, No. 12; *tome* XXVII, No. 1.
Deutsche Industriezeitung, No. 50—52; 1877, No. 1 und 2.
Revue scientifique, No. 25—29.
Gazzetta chimica italiana 1877, *fasc.* I.
Journal of the Chemical society. December 1876.
Moniteur scientifique, Janvier 1877.
Sitzungsberichte der k. bayr. Akademie der Wissenschaften 1876, Heft 2.
Neues Repertorium für Pharmacie, Bd. XXV, Heft 10.
Bulletin de l'académie impériale de St. Pétersbourg, tome XXII, No. 3.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, No. 18.
Maandblad voor Natuurwetenschappen, 7. Jaarg., No. 4.
Archiv der Pharmacie, 6. Heft, December.
Polytechnisches Notizblatt, No. 24; No. 1, 1877.
Centralblatt für Agriculturchemie, Heft 11 und 12.
Zeitschrift für analytische Chemie, 4. Heft.
Bulletin de l'académie royale de Belgique, No. 9 und 10.

Durch Kauf:

Comptes rendus, No. 23—26.
Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CCXXII, Heft 5 und 6.

Der Schriftführer: A. Oppenheim, Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Herr Tiemann verliest darauf die nachfolgenden beiden Protocolle der Vorstandssitzungen:

Protocoll der Vorstandssitzung vom 14. December 1876.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, A. Franck, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Oppenheim, E. Schering, Eugen Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung berichtet die zur Prüfung der deutschen Patent-Gesetz-Vorlage ernannte Commission über Abänderungen dieser Vorlage, welche von chemischem Standpunkte aus wünschenswerth erscheinen.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.
Die Schriftführer:
A. Oppenheim. Ferd. Tiemann.

Protocoll der Vorstandssitzung vom 14. Januar 1877.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Franck, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Oppenheim, A. Pinner, E. Salkowski, E. Schering, Eugen Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung theilt der Vorsitzende mit, dass die in der General-Versammlung vom 22. December 1876 in den Vorstand Gewählten die auf sie gefallene Wahl sämmtlich dankend angenommen haben.

2) Das Secretariat verlangt und erhält Indemnität für die Verlegung der Januar- und October-Sitzungen der Gesellschaft von den zweiten und vierten auf die dritten und fünften Montage dieser Monate.

3) Herr Wichelhaus wird zum Redacteur der Berichte unter den früheren Bedingungen für das Jahr 1877 wiedererwählt und beauftragt, dem Vorstande einen Voranschlag über die Kosten der Herstellung eines ausführlicheren Jahresregisters für die Berichte einzureichen.

4) Die bisherige Publications-Commission, bestehend aus den Herren: A. W. Hofmann, C. Liebermann, A. Oppenheim und H. Wichelhaus, wird wiedergewählt.

5) Die Honorare für Correspondenzen werden wie im Vorjahre bewilligt.

6) Das Anerbieten des Herrn Peter Townsend Austen, über die amerikanischen Patente zu berichten, wird angenommen.

7) Für das Jahr 1877 werden dem Gehülfen des Schatzmeisters 600 Mark bewilligt.

8) Dem Bibliothekar wird die nämliche Summe wie im Vorjahre zur Verfügung gestellt.

9) Das Anerbieten des „American Institute of Mining Engineers", die Publicationen des letzteren gegen die Berichte einzutauschen, wird angenommen.

10) Nachdem der Vorstand Kenntniss genommen hat von den in dankenswerther Weise brieflich mitgetheilten Ansichten der vorjährigen auswärtigen Vorstandsmitglieder, der Herren: A. Bauer, A. Geuther, W. Henneberg, Lothar Meyer und Victor Meyer, über eine geeignete Feier des zehnjährigen Bestehens der Gesellschaft, wird beschlossen, bei dieser Gelegenheit ein General-Register über den Inhalt der ersten zehn Bände der Berichte herauszugeben; die Publications-Commission wird mit den Vorarbeiten für die Lösung dieser Aufgabe betraut. Die Schriftführer werden beauftragt, die Ansichten der auswärtigen Vorstandsmitglieder über einen geeigneten Termin zu einer geselligen Feier einzuholen.

11) Die Protocolle der Gesellschafts- und der Vorstands-Sitzungen sollen in Zukunft von dem Vorsitzenden und dem protocollirenden Schriftführer gezeichnet werden.

12) Die erste Januar-Sitzung der Gesellschaft soll in Zukunft im letzten Hefte der Berichte, welches im Vorjahre zur Vertheilung kommt, angezeigt werden.

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
Ferd. Tiemann.	A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

1. Friedrich Bente: Ein billiges Gasgebläse.

(Eingegangen am 13. October 1876.)

Seit einigen Monaten benutzte ich ein von mir construirtes Gasgebläse, welches seiner Leistungsfähigkeit, Billigkeit und leichten Herstellbarkeit wegen vielleicht der allgemeineren Anwendung fähig ist, und ich glaubte daher eine kurze Beschreibung desselben hier folgen lassen zu dürfen. — Dasselbe hat Aehnlichkeit mit dem von Junge und Mitzopulos[1]) beschriebenen Löthrohrgebläse, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass es mit Hülfe der von mir angebrachten Veränderung möglich ist, einen weit stärkeren constanten Luftstrom wirken zu lassen. Das Gebläse besteht aus 3 Theilen: Einem Kautschukblasebalge (etwa 30 Centimeter lang und 15 Centimeter breit), einer gewönlichen Glasbläserlampe und einer als Windkasten dienenden circa 5 Liter Luft fassenden Flasche. Diese letztere ist mit einem doppeltdurchbohrten Korke (oder Kautschukstöpsel) verschlossen, in dessen einer Duchbohrung ein kurzes, heberförmiges Glasrohr steckt, welches an dem in die Flasche reichenden Schenkel ein Bunsen'sches Kautschukventil (einen etwas aufgeschlitzten, dünnen, unten mit einem Glasstäbchen verschlossenen Kautschukschlauch) trägt. Der andere Schenkel dieses Rohres ist durch einen Kautschukschlauch mit dem Kautschukblasebalge verbunden, während das andere im Kork befindliche Glasrohr die comprimirte Luft in constantem Strome in die Gasflamme führt. Das so hergestellte Gebläse kostet mit allen Unkosten etwa 24 Mark und steht den gewöhnlich in den Laboratorien gebräuchlichen, weit theureren Gebläsen in seiner Wirkung durchaus nicht nach. Es ist mir mit Hülfe desselben mit Leichtigkeit gelungen selbst strengflüssige Mineralien im Platintiegel zum Schmelzen zu bringen, ganz abgesehen davon, dass sich dieses Gebläse wie jedes andere am Gebläsetisch befindliche mit grossem, kostspieligen Blasebalge ausgezeichnet zu Glasbläserzwecken eignet. — Das Bunsen'sche Ventil hält sich sehr lange Zeit unverändert. —

Erheblich billiger noch wird der Apparat, allerdings weniger bequem und nicht für Glasbläser geeignet, wenn man statt des Blasebalges den von Scheibler dessen Kohlensäureapparat zuerst beigegeben, kleinen Kautschukballon mit seitlicher Oeffnung zum Einblasen der Luft anwendet. Man hat dann nur nöthig die seitliche

[1]) Zeitschr. f. analyt. Ch. Jahrgang 1873, p. 209 ff.

Oeffnung des Ballons vor dem Zusammendrücken desselben mit dem Daumen zu schliessen.

Die qu. Theile des Gebläses, wie Glasbläserlampe und Kautschuckblasebalg sind durch die HH. Warmbrunn und Quilitz in Berlin zu beziehen.

Charlottenburg, im October 1876.

2. Friedrich C. G. Müller: Ueber die Temperatur des unter Normalverhältnissen gebildeten Wasserdampfs.

(Eingegangen am 6. December 1876.)

Am Schluss einer neulichen Mittheilung über die Temperatur des aus siedenden Salzlösungen entweichenden Wasserdampfs gelangte die bekannte Thatsache zur Erörterung, dass an einem Thermometer im Dampf einer siedenden Flüssigkeit ein fortwährendes Herabtropfen verdichteter Flüssigkeit stattfindet. Die Erklärung dieser Thatsache führte zu dem Ergebniss, dass die wahre Temperatur des Wasserdampfs unter 100° liegen müsse. Natürlich sann ich sofort auf bestätigende Experimente. Die Thermometerkugel wurde versilbert, mit Siegellack oder Paraffin überzogen, zeigte aber genau die Temperatur des Wasserdampfs, wie ohne den Ueberzug. Diese Thatsachen widersprechen meiner Folgerung, es müssten sich namhafte Unterschiede zeigen, falls das Glas der Thermometerkugel einen erheblichen Einfluss auf die Lage des Siedepunktes hätte. Da die Schlüsse sich nicht wohl anfechten liessen, musste die Voraussetzung falsch sein. Das abtropfende Wasser konnte nicht an der Thermometerkugel, sondern nur an dem Stiel verdichtet sein. Durch den blossen Augenschein kann dies nicht festgestellt werden. Alle mir bekannten Mittheilungen über den Gegenstand stellen als ausgemacht hin, dass sich auch auf der Kugel Wasser niederschlägt. Regnault z. B. bemerkt, dass es ihm trotz angebrachter Schirme nicht gelungen, die Kugel von Wassertröpfchen frei zu halten. Obige Versuche zeigten fast mit Gewissheit, dass auf der Kugel keine Verdichtung stattfinden kann. — Bald gelang es auch ein höchst einfaches Mittel zu finden, um das Abtropfen gänzlich zu beseitigen. Man umwickelt den Stiel des Thermometers mit Fliesspapier. Diese Hülle schiebt man zuvörderst an das obere Ende, erwärmt Kugel und Stiel über 100° und schiebt sie dann wieder bis dicht an die Kugel. Das so vorgerichtete Instrument konnte ½ Stunde im Dampfe siedenden Wassers verweilen, ohne das sich eine Spur von Wasser auf der Kugel niederschlug. Vor allem zeigte es genau dieselbe Temperatur wie gewöhnlich. Die Condensation am Stiel rührt also lediglich von einer Wärmeableitung her.

Es lag nahe das in der erwähnten Abhandlung mitgetheilte Experiment, dass ein mit Salzlösung befeuchtetes Thermometer den Siedepunkt der Salzlösung zeigt, ebenfalls bei Anwendung der Fliesspapierhülle auszuführen, um der schnellen Abspülung vorzubeugen. In der That verläuft der Versuch in der Weise weit schöner; das Thermometer sinkt nur ganz langsam. Ein Abtropfen findet im geringeren Maasse immerhin statt, weil das Thermometer einfach durch Leitung und Strahlung Wärme an die kältere Umhüllung abgiebt und dadurch eine weitere Verdichtung am Wasser veranlasst. Die Abkühlung des mit Salzlösung befeuchteten Thermometers bleibt also vor wie nach eine sehr verwickelte Function. —

---

3. Christian Göttig: Notiz zur Synthese der Aldehyde.

(Eingegangen am 27. December 1876; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich der Darstellung des Aethylsalicylaldehyds nach der Methode von Perkin[1]) mittelst Natriumsalicylaldehyd und Jodäthyl, beabsichtigte ich wegen der geringen Ausbeute dieser Gewinnungsart zu untersuchen, ob die Darstellungsmethode der Aldehyde aus den Säuren durch Destillation der betreffenden Kalksalze mit Calciumformiat von allgemeiner Gültigkeit für solche Aldehyde sei, welche unzersetzt destilliren. — Dieselbe ist allerdings schon von Piria[2]) zur Darstellung von Benzaldehyd, Zimmtaldehyd und Anisaldehyd, von Limpricht[3]) zur Reduction der Essigsäure zu Acetaldehyd, sowie von anderen Chemikern zur Synthese von Aldehyden mit Erfolg in Anwendung gebracht, jedoch, so weit mir bekannt, noch nicht zur Darstellung des Aldehyds einer mehratomigen Säure benutzt. — Ich habe dieselbe zur Darstellung von Aethylsalicylaldehyd, sowie zur Gewinnung von Salicylaldehyd angewendet — zur Synthese des letzteren Körpers bis jetzt jedoch ohne Erfolg.

I. Destillation eines Gemisches von äthylsalicylsaurem Calcium mit Calciumformiat.

Das durch die Analyse als rein befundene und durch Verseifung des von mir[4]) beschriebenen Salicylsäurediäthyläthers dargestellte Kalksalz der Aethylsalicylsäure wurde mit dem gleichen Gewicht Calciumformiat innig gemischt und das vollkommen trockene Gemenge in einer kleinen Retorte in Portionen von 10 Grm. auf dem Sandbade der trockenen Destillation unterworfen. Hierbei ging ein gelb gefärb-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 301.
[2]) Ebendas. 100, 104.
[3]) Ebendas. 97, 368.
[4]) Diese Berichte IX, S. 1474.

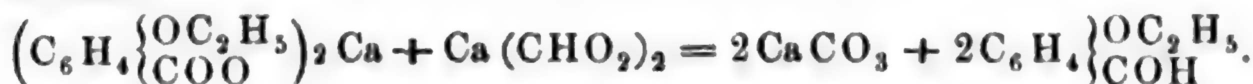
tes Oel über, welches aus einem Kölbchen mit eingesenktem Thermometer nochmals destillirt wurde. Derjenige Theil des Destillats, welcher den Siedepunkt des von Perkin dargestellten Aethylsalicylaldehyds ($246^0.5$—249^0 C.) zeigte, wurde für sich aufgefangen. Derselbe ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I.	0.152 Grm. Substanz lieferten	0.399 CO_2	= 71.60 pCt.	C,
	„ „ „ „	0.097 H_2O	= 7.10 „	H,
II.	0.112 „ „ „	0.295 CO_2	= 71.74 „	C,
	„ „ „ „	0.074 H_2O	= 7.40 „	H.

Berechnet nach der Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\COH\end{matrix}\right.$.	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 72.00	71.60	71.74
H = 6.66	7.10	7.40

Obwohl der Wasserstoffgehalt, nach der für Methylsalicylaldehyd berechneten Menge, etwas zu hoch gefunden wurde — was bei einer so geringen Quantität angewandter Substanz äusserst schwierig zu vermeiden ist, so lässt das Resultat der Kohlenstoffbestimmung die Identität dieses Körpers mit dem von Perkin dargestellten kaum in Zweifel, zumal auch der ganz ähnlich constituirte Anisaldehyd (Methylparaoxybenzaldehyd) nach dieser Methode von Piria[1]) dargestellt wurde.

Die Destillation verläuft der Hauptsache nach gemäss folgender Formel:



$$\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\COO\end{matrix}\right.\right)_2Ca + Ca(CHO_2)_2 = 2CaCO_3 + 2C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\COH\end{matrix}\right..$$

Das chemische Verhalten des Destillats stimmte mit dem des von Perkin gewonnenen Aethylsalicylaldehyds im Wesentlichen überein und namentlich zeigte der von mir erhaltene Körper die von Perkin bei der Beschreibung nicht angegebene, aber für die Aldehyde und gemischten Acetone charakteristische Reaction, metallisches Silber aus alkalischer Lösung zu reduciren. Eine Verbindung des Körpers mit zweifach schwefligsaurem Kalium zu Stande zu bringen wollte mir nicht gelingen. Dieses mag wohl dadurch hinreichend begründet sein, dass mir für den Versuch nicht genug Substanz zu Gebote stand, da Perkin auch erst nach anhaltendem Schütteln und längerem Stehenlassen mit sauren Alkalisulfiten eine Verbindung erhielt.

II. Destillation eines Gemisches von salicylsaurem Calcium und Calciumformiat.

Auf dieselbe Weise Salicylaldehyd zu erhalten ist mir wider Erwarten bis jetzt nicht gelungen. Bei der Destillation des Gemisches von völlig reinem salicylsaurem Calcium $\left[\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right.\right)_2Ca\right]$ und Cal-

[1]) N. Cimento 3, S. 126.

ciumformiat ging allerdings eine ölige Substanz über, welche jedoch bei nochmaliger Destillation sich der Hauptsache nach als Phenol erwies, das schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrte, während der Siedepnnkt des Salicylaldehyds (196° C.) bis zum Schluss der Destillation nicht erreicht wurde. Vielleicht würde jedoch ein anderes Mischungsverhältniss der beiden Salze auf das Resultat der Destillation von Einfluss sein, da das für die Aldehydbildung günstigste Verhältniss des Calciumformiats nach Linnemann[1]) bei der Darstellung der verschiedenen Aldehyde nicht dasselbe ist. Ich werde daher die Destillation der in anderem Verhältniss gemischten Salze wiederholen, wie ich auch weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen beabsichtige.

---

4. A. Christomanos: Zur Analyse des Chromeisensteins.

(Eingegangen am 27. Decbr. 1876; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Selbst im strengsten Feuer des Knallgasgebläses ist es nicht möglich, die natürlichen Chromite für sich allein zu oxydiren oder aufzuschliessen; zwar schmilzt dabei das nie fehlende, die Gangart bildende Aluminium-Magnesiumsilicat, zwar färbt sich die überschüssig vorhandene basische Thonerde stets grün und schliesslich merklich gelb, der eigentliche Chromit bleibt aber unangegriffen.

Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht zum Abschlusse gekommen, so viel aber ist schon jetzt gewiss, dass bei Gegenwart eines Alkalis oder der Oxyde des Calciums und des Magnesiums, selbst in relativ sehr geringer Menge, jeder Chromit durch eine sauerstoffreiche Knallgasflamme angegriffen wird. Ein inniges Gemenge des feinsten Chromitpulvers mit ebensolchem Magnesit zeigte nach längerem Erhitzen in einem Kreidetiegelchen deutliche Spuren von Chromsäure, während ein Zusatz von nur wenig Soda oder Aetznatron schon bedeutende Mengen derselben lieferte.

Bei den vielen Analysen theils griechischer, theils thessalischer oder kleinasiatischer Chromite, die ich in den letzten Jahren ausführte, hatte ich Gelegenheit, fast alle Methoden anzuwenden, über welche Mittheilungen vorliegen.[2]) Allein weder Rivot's Methode durch vorläufige Reduction im Wasserstoffstrome, noch Brunners, Blodget Britton's und Storer's Methoden mittelst Kaliumchlorats, noch Philipp's Methode durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren geben auch nur annäherungsweise genaue Resultate; diejenigen von Genth und O'Neil scheinen mir viel zu umständlich und die üblichen Titrirungsmethoden mit Eisensulfat oder

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 151, S. 21.

[2]) Siehe besonders die Jahrgänge 1, 4, 9, 12, 13 der analytischen Zeitschrift von Fresenius.

Eisenammoniumsulfat theils zu unzuverlässig, theils auch unzulässig, wo es sich um die Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile eines Chromits handelt.

Ein empfehlenswerthe Methode ist die zuerst von Péligot und Cloûet vorgeschlagene Schmelzung mit Soda, die ich nun dahin modificirte, dass sie ganz genaue Resultate giebt und sich bequem an einem Tage ausführen lässt.

Die chemischen Bestandtheile der Chromite sind im Ganzen genommen folgende (inclusive anhaftender Gangart): Chromoxyd, Eisenoxydul, Chromoxydul, Chromhydroxyd (nie Anhydrid), Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia, Kalk, Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser.

Das eigentliche Mineral besteht nur aus Chromoxyd und Eisenoxydul und zwar meist im Verhältnisse der Spinell-Oxyde oder magnetischen Oxyde ($R_3 O_4$ oder $\overset{II}{R} O + \overset{VI}{R_2} O_3$); alle übrigen Bestandtheile aber sind in der Gangart enthalten, d. h. in der Felsart oder im begleitenden Minerale, in denen der Chromit meistens vorkommt.

Die einzelnen oktaëdrischen Körner des Chromits, wie sie meist nur in Viätka in Sibirien, auf der Insel La Vâche bei Haïti und in einem Fundorte bei Lamia in Nordgriechenland vorkommen, bestehen fast nur aus chemisch reinem Chromoxyde und Eisenoxydul, deren relative Menge, wie wir weiter unten sehen werden, eine wechselnde ist. Die Gangart aber, meist dionitischer Natur, ist gewöhnlich Serpentin oder kalkhaltiges Gestein und schliesst, wie ich vielfältigen mikroskopischen Untersuchungen und damit verbundenen Analysen des mikroskopisch Geschiedenen entnehme, entweder den Chromit ein oder wird in minimen Quantitäten selbst von diesem eingeschlossen.

So ist es erklärlich, dass man beim Aufsuchen von Formeln für die verschiedenen Varietäten auf Atomverhältnisszahlen gestossen ist, die sich geradezu widersprechen, indem zwar bei dem mechanischen Gemenge der Gangart mit dem Mineral die beliebigste Willkür herrschen kann, das Mineral allein jedoch eine bestimmte chemische Constitution zeigen muss. — So fand ich denn meistens als begleitende Bestandtheile Magnesiumsilicat, Aluminium-Magnesiumsilicat, mit freier Thonerde, höchst selten mit überschüssiger Kieselsäure gemengt. Dazu gesellen sich nicht selten Eisenoxyd, Ferrosilicat, kleinere Mengen von Calciumcarbonat und Calciumsilicat, die selbst noch geschlemmtem Chromitpulver anhaften können. Davon sind nun jene Chromitarten zu unterscheiden, die Thonerde und Magnesia als integrirende Bestandtheile enthalten, in denen also Eisen zum Theil durch Magnesium, Chrom durch Aluminium substituirt ist, und die ausserdem noch die obenerwähnten zufälligen Bestandtheile aufweisen. Während diese Letzteren durch Aufschliessung mit Säuren entfernbar sind, werden die Ersteren nur bei der Aufschliessung des Chromits selber mit aufge-

schlossen. Nur für solche Erze können natürlich chemische Formeln aufgestellt werden, in denen auch den übrigen Bestandtheilen ausser Eisenoxydul und Chromoxyd eine Rolle zukommt. Nach der Zusammenstellung mehrerer Analysen werde ich in einem nächsten Artikel auf die Atomverhältnisse wieder zurückkommen.

Ein Haupterforderniss bei der Analyse der Chromite ist, dieselben in ein wirklich unfühlbares Pulver überzuführen. Sie sind zwar sämmtlich spröde, jedoch so hart, dass sie selbst den Achatmörser angreifen und sich dadurch Spuren von Kieselsäure aneignen, wenn man sie stundenlang in demselben zu reiben hat. Diesem Uebelstande kann man nun leicht durch eine kurze, aber heftige Calcinirung des groben Pulvers auf dem Platindeckel vorbeugen; die Pulverisirung geht dann viel leichter und rascher von Statten. Uebrigens sollte bei der raschen Ausführung der genauen Analyse das Durchschlagen durch ein Filz- oder Leinwandfilter nicht unterlassen werden. Die Schlemmung hingegen kann ich schon aus dem Grunde nicht anempfehlen, weil die specifisch schwereren Chromitpartikelchen durch das Wasser von den leichteren accessorischen Bestandtheilen auf diese Weise mechanisch getrennt werden.

Dies geht, bei den von mir untersuchten griechischen Chromiten wenigstens, so weit, dass man nach vielfachem Schlemmen, Wiederpulvern und neuem Schlemmen endlich fast chemisch reines Chromitpulver bekommt, dessen spec. Gewicht je nach der chemischen Constitution des Chromites zwischen 4.43 und 4.6 schwankt, und bei dem nur mehr Spuren von begleitenden Mineralien zurückbleiben. Da dabei der Thonerde- und Magnesiagehalt auf das Bestimmteste kleiner wird, lässt sich auch hieraus schon auf das Bestimmteste der Schluss ziehen, dass wenigstens der grösste Theil der bei der Analyse der Chromite gefundenen Thonerde und Magnesiamenge den accessorischen Bestandtheilen des Minerals angehöre.

Von diesem feinsten Pulver nun werden 0.3 bis 0.5 Gram. im Platinschälchen mit 3 bis 3.5 Gr. calcinirtem, Kieselsäure und thonerdefreiem Natriumcarbonat innigst gemengt, das Schälchen mit einem Platindeckel bedeckt und direct mittelst der intensivsten Flamme eines Bunsen'schen Gasgebläses 2 Stunden lang derart erhitzt, dass sich das Gemisch stets im Flusse befinde.

Ein Spritzen oder Aufschäumen ist bei Anwendung von vorher geglühter Soda nicht zu befürchten, dagegen ist es nothwendig, den frei auf einem mit Platinblech umhüllten starken Drahtdreiecke befindlichen Tiegel von der Spitzflamme bei sehr kräftigem Luftstrome ganz einhüllen zu lassen, wodurch allein die Soda immer flüssig erhalten werden kann. Ein Zusatz von 0.1—0.2 Gr. geschmolzenem Salpeter fünf Minuten vor Beendigung des Erhitzens befördert zwar die Auf-

schliessung bedeutend, greift aber auch den Platintiegel furchtbar an und giebt deshalb höhere Resultate.[1])

Kurz vor dem vollständigen Erkalten wird der Tiegel sammt Inhalt und Deckel in eine etwa 300 — 400 cc. siedendes destillirtes Wasser enthaltende, tiefe Porzellanschale gethan, darin etwa fünf Minuten gelassen und sodann, nach fast augenblicklich erfolgter Lostrennung der Schmelze, herausgenommen, Deckel sowohl wie Tiegel über dem Flüssigkeitsniveau mit dem reinen Finger wiederholt abgerieben und mit heissem destillirten Wasser sorgfältig abgespritzt. Darauf thut man einige Tropfen conc. Salzsäure in den Tiegel und lässt ihn bedeckt bis zum ferneren Gebrauche auf einem Uhrglase stehen, um das anhaftende Eisenoxyd oder Silicat loszulösen.

Die Schmelze hat unter normalen Verhältnissen eine rein gelbe Farbe; sehr oft jedoch ist sie rostbraun, oder grün oder blaugrün, so dass man diese letzte Färbung für eine Manganreaction halten könnte. Dies beruht auf der in der hohen Hitze stattfindenden Bildung von Natriumferrat, welches roth, und von Natriumperchromat, welches dunkelblau ist und die mit dem gelben Monochromat der Schmelze die Farbenmischungen hervorrufen. Diese Färbung theilt sich anfangs auch dem nicht siedenden Wasser mit; wird dieses aber zum Sieden erhitzt und darin längere Zeit (5—10 Minuten) erhalten, so sieht man aus der Schmelze Gasblasen sich entwickeln, die aus reinem Sauerstoff bestehen, die bläulichgrüne Färbung macht einer intensiv gelben Platz, während sich zugleich ein schwarzer, flockiger Niederschlag von Eisensuperoxyd bildet, der aber schon in wenigen Augenblicken rostbraun wird und sich endlich als Ferrihydroxyd zu Boden setzt. Nur bei erzielter Klärung der Flüssigkeit, Absetzung des Niederschlags und Hervortreten der reingelben Farbe darf das Sieden der Masse in der Porzellanschale unterbrochen werden, da im entgegengesetzten Falle das noch in Lösung befindliche Eisen mit der Thonerde gefällt werden und diese verunreinigen könnte, was stets durch eine röthliche Färbung der geglühten Thonerde angezeigt wird.

Nach dem besprochenen anhaltenden Kochen lässt man die Flüssigkeit absitzen; man bemerkt dabei einen schwereren, schwärzlichen, krystallinischen Niederschlag ganz auf dem Boden des Gefässes, der aus dem durch concentrirte Säuren aufschliessbaren Magnesiumsilicate

---

[1]) Da die Aufschliessung durch Soda an und für sich schon vollständig ist, soll der Salpeterzusatz soviel als möglich vermieden werden. 0.5 Gr. Salpeter, der Mischung zugesetzt, bewirken zwar eine Aufschliessung binnen 10 Minuten, greifen aber zugleich den Tiegel beim Glühen so heftig an, dass derselbe von 10 Gr. 0.1 bis 0.175 Gr. Platin verliert. Ein Tiegel von chemisch reinem Golde wird durch Salpeter zwar nicht alterirt, die zur Aufschliessung nöthige hohe Temperatur würde aber dessen Schmelzung herbeiführen können. Auch Fluornatrium befördert die Aufschliessung bei Anwendung von Soda, ist aber nicht unerlässlich nothwendig, noch auch sonst von Nutzen.

besteht, während der lockere Eisenhydratniederschlag sich später darüberschichtet. Man filtrirt nun mittelst der Bunsen'schen Filtrirpumpe durch ein möglichst kleines Filterchen und bei nur kleinem Quecksilberstande (d. h. bei kleiner Verdünnung) in einen geräumigen, dünnwandigen Glaskolben, bringt nach dem erschöpfenden Auswaschen mit heissem Wasser den Trichter mit dem Filter auf einen gewöhnlichen dickwandigen Filtrirkolben und trocknet so durch die durchgesogene Luft bei jetzt starker Verdünnung (durch vermehrten Wasserzufluss) den Filterrückstand, um ihn dann leicht vom Filter lostrennen zu können.

Dieser Rückstand nun wird vom entfalteten Filter abgelöst und in ein Porzellanschälchen gebracht; das schnell aus dem Platinkonusse entfernte Filter hingegen, sammt der noch anhaftenden Rückstandsmasse, wird ausgebreitet, 1—2 Minuten lang im Trockenschranke getrocknet, zusammengebogen, auf einem Platindrahte und über der oben erwähnten Porzellanschale eingeäschert und die weisse oder röthliche Asche, sammt den darin befindlichen Theilchen des Rückstandes in dieselbe gebracht. Nun wird die früher bei Seite gestellte, Salzsäure enthaltende Platinschale (oder Tiegel) auf ein heisses Sandbad gesetzt, deren heisser, jetzt eisenhaltiger Inhalt ebenfalls in die Porzellanschale gebracht, 2 oder 3 Mal mit heisser conc. Salzsäure nachgespült und ausserdem in die Porzellanschale noch einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt und nun unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade durch Verdampfen der Säure die Kieselsäure ausgeschieden. Wegen des vorhandenen Eisenoxydes ist nach Ueberführung des Verdampfungsrückstandes in trockenes gelbes Pulver ein stärkeres Erhitzen auf dem Sandbade unstatthaft, dagegen ein nochmaliges Befeuchten dieses Pulvers mit conc. Salzsäure und darauffolgendes Verdampfen bis zur Trockne zu empfehlen. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man den pulverförmigen Rückstand von Neuem mit Salzsäure bis zur vollständigen Lösung des Eisenchlorids, verdünnt mit der zwanzigfachen Menge heissen Wassers und erhitzt über freier Flamme bis zum Kochen, wie es eben bei den Aufschliessungen der Silicate durch Salzsäure stets geschehen muss. Nach etwa zweistündigem ruhigen Stehen filtrirt man mittelst der Bunsen'schen Pumpe, wäscht, trocknet, glüht und wiegt die rein weisse[1]) Kieselsäure, fällt aus dem Filtrat durch Ammoniaküberschuss das Eisen, das als

[1]) Ist die geglühte Kieselsäure nicht rein weiss, sondern braun oder schwarz, so war nicht das gesammte Chromitpulver durch das Glühen mit Soda aufgeschlossen. Man muss in diesem Falle also die Analyse von vorne wieder beginnen oder aber man kann mit Sodalösung die Kieselsäure ausziehen und den Chromitrückstand wiegen und von der angewandten Menge abziehen, oder endlich kann man die ganze Kieselsäure nochmals mit Soda aufschliessen.

Oxyd gewogen und als Oxydul[1]) berechnet wird, setzt dem neuen Filtrate noch Ammoniak und in der Siedehitze Ammonoxalat hinzu, um nach einigen Stunden ruhigen Stehens den etwa (nicht aber in allen Gangarten[2])) vorhandenen Kalk zu filtriren, welcher durch stärkeres Glühen als Calciumoxyd gewogen und berechnet wird und fällt endlich aus dem letzten Filtrat, ohne zu Erwärmen, mit Salzsäure, überschüssigem Ammoniak und Natriumphosphat die Magnesia.[3])

Gleichzeitig mit den vorbeschriebenen Operationen ist die Trennung der Thonerde und Chromsäure vorzunehmen, welche sich in jenem ersten, gelben Filtrate, das in einen geräumigen dünnwandigen Glaskolben filtrirt worden, befinden. Und zwar ist die Thonerde als Thonerdenatron (Aluminat $Al_2 Na_6 O_6$) enthalten, während das Chromoxyd des Chromits durch die Aufschliessung in Natriummonochromat übergeführt worden war. —

Man säuert das Filtrat unter Erwärmen vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure[4]) an, wobei Kohlendioxyd entweicht und am Neutralisationspunkte sich die Thonerde in hellen Flocken ausscheidet. Durch einen ganz geringen Säureüberschuss lösen sich diese Flocken wieder auf und die Flüssigkeit nimmt die rothe Farbe des Bichromats an. Nun erhitzt man den Kolben auf dem Sandbade zum Sieden, neutralisirt durch Ammoniak, bringt noch einen wahrnehmbaren Ueberschuss von einem oder zwei Tropfen Aetzammoniak hinzu, bis zum Wiederauftreten der citrongelben Farbe, vertreibt durch längeres Kochen das Ammoniak vollständig, lässt den sich leicht absetzenden Thonerdehydratniederschlag, der nun eine gelbe Farbe hat, ganz zu Boden sinken, filtrirt nur die über dem Niederschlage befindliche klare Monochromatlösung, fügt wieder Wasser zu dem Niederschlag im Kolben, erhitzt zum Sieden, und filtrirt wieder nur die Flüssigkeit, bis der Niederschlag rein weiss erscheint, worauf auch dieser auf das Filter gebracht und als $Al_2 O_3$ bestimmt wird.

Das nunmehr nur die Chromsäure enthaltende Filtrat wird in einer geräumigen Porzellanschale mit viel conc. Salzsäure und etwa

---

[1]) Manche Gangart enthält, wie früher schon erwähnt wurde, Eisenoxyd; dieses muss natürlich in einer besonderen Probe durch Auskochen des feinen Chromitpulvers mit Salzsäure, Verdampfen bis zur Trockne, erneutes Auflösen in Salzsäure und Wasser, Filtriren und Fällen des Filrats mit Ammoniak als $Fe_2 O_3$ berechnet und sodann vom Gesammteisenoxydniederschlage abgezogen werden, worauf dann der Rest als Eisenoxydul zu berechnen ist.

[2]) Bei Gegenwart von Kalk, der meist als Carbonat vorkommt, muss eine besondere Kohlensäurebestimmung mit einer neuen Partie Chromitpulvers vorgenommen werden (am Besten im Bunsen'schen oder Will-Fresenius'schen Apparate). Der Chromit darf dann aber nicht vorher calcinirt werden.

[3]) Bei ganz genauen Analysen muss in diesen beiden letzten Niederschlägen der mitgefällte Kalk und die Magnesia noch ausserdem bestimmt werden.

[4]) Man nimmt zu diesem Zwecke nicht Salzsäure, wegen ihrer reducirenden Wirkung auf die Chromsäure.

halb so viel Alkohol versetzt[1]) und zum Sieden erhitzt, wobei sich schon vor dem vollständigen Austreiben der Aethylchloriddämpfe die Chromsäure in smaragdgrünes Chromchlorid umsetzt. Man erhitzt bis zum Auftreten ausgesprochener Chlorwasserstoffdämpfe, verdünnt mit kaltem Wasser, übersättigt vorsichtig mit Aetzammoniak, fällt dadurch Chromhydroxyd und verjagt vollständig das freie Ammoniak durch längeres Sieden und successives Ersetzen des verdampfenden Wassers. Beim Glühen des Chromoxyds ist ferner die Vorsicht nicht zu unterlassen, den Platintiegel bei aufgelegtem Deckel bis fast zum Weissglühen zu bringen, um das lebhaftere Erglühen im Momente der Ueberführung in Chromsesquioxyd, wobei jedoch leicht Spuren desselben unter dem Deckel heraus herausgeschleudert werden können, nicht zu versäumen.

Nur höchst selten finden sich Chromerze, wie die reinen Chromitkrystalle von Massasuchets, von La Vâche, von Sibirien und Broussa in Kleinasien, die Spuren von Titansäure enthalten. Chromocker ($Cr_2 H_2 O_4$, ein Anhydrid), der sich hier und da an solchen Krystallen als grüner Anflug vorfindet, wird durch Auskochen einer neuen Probe mit Salzsäure für sich bestimmt.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Chromoxydgehaltes zu technischen Zwecken, so kann die Aufschliessung der Chromerze ungleich bequemer erzielt werden, durch Glühen des höchst feinen Pulvers derselben mit einem Gemenge von Aetznatron und gebrannter Magnesia, eine Methode, die sich mir stets bewährt hat.

Man verreibt etwa 6—10 Gr. vorher im Trockenschranke scharf getrocknetes Aetznatron in einer ebenfalls durch Einstellen in den Trockenschrank erwärmten Porzellanreibschale zu Pulver, mischt dazu noch rasch 10—15 Gr. Magnesia, thut etwa $\frac{2}{3}$ des Gemisches aus der Reibschale und bringt zu dem zurückgebliebenen Drittel das auf einem Uhrglase gewogene Chromitpulver (0.3—0.5 Gr.), mengt innig, bringt das Gemenge in einen geräumigen Platintiegel[2]), reibt die Reibschale

[1]) Statt Alkohol zu nehmen, kann man mit ebenso schnellem Erfolge auch Schwefeldioxydlösung benützen. Ich schlage im vorliegenden Falle die Reduction durch diese Reagentien und in einer grossen offenen Porzellanschale vor, weil dadurch der Prozess in wenig Minuten zum Abschluss gebracht wird und man auf keine weiteren Substanzen mehr Rücksicht zu nehmen hat. Die Methode, die Chromatlösung im Kolben mit überschüssiger Salzsäure bis zum Eintritt der grünen Farbe und weiter hinaus, fast bis zur Trockne zu verdampfen, ist erstens viel zu zeitraubend und zweitens, wie ich mich oft durch namhafte Verluste überzeugen konnte, giebt sie zu Fehlerquellen Veranlassung, woraus auf die noch nicht genügend constatirte Thatsache, dass das Chromchlorid mit Wasserdämpfen flüchtig sei, zu schliessen ist.

[2]) Hier ist jedenfalls ein Tiegel aus reinem Golde entschieden vortheilhafter, da weder die angewandte Hitze gross ist, noch auch das Gold durch das Alkali angegriffen wird.

mit einem weiteren Theil des vorher bei Seite (oder in den Trockenschrank) gestellten Gemisches gut aus und thut auch den Rest desselben in den Tiegel. Nun bedeckt man diesen und erhitzt mittelst eines einfachen Bunsen'schen Brenners etwa 1 Stunde lang, wobei ein öfteres Umrühren mittelt eines dicken Platin- oder Golddrahtes, der aus dem Tiegel nicht herausgenommen wird, vortheilhaft ist.

Die Masse wird dabei gar nicht flüssig, sondern schäumt erst auf und sintert endlich zusammen, zeigt aber beim Erkalten die gelbe Farbe der Chromsäure. Durch Einlegen des noch warmen Tiegels in eine Porzellanschale mit heissem Wasser, längeres Erhitzen zum Sieden und Filtriren erhält man im Filtrate sämmtliche Thonerde und Chromsäure mit unerheblichen Mengen Kalk und Magnesia.

Soll nun eine volumetrische Probe des Chromoxydes ausgeführt werden, so reicht schon dieses Filtrat aus, um nach dem Ansäuern direct mit der Titrirflüssigkeit probirt zu werden; wenn aber das Chromoxyd als solches gefällt werden soll, muss vorher mit Salzsäure schwach übersättigt, ein Ueberschuss von Aetzammoniak, kohlensaurem und oxalsaurem Ammon hinzugefügt und bis zum Aufhören des Ammoniakgeruchs (unter Ersetzung des Wassers) gekocht werden. Das Filtrat, die Chromsäure enthaltend, wird sodann mit überschüssiger Salzsäure angesäuert und die Reduction, Ausfällung und Bestimmung des Chromoxyds wie oben erwähnt vorgenommen.

Waren die beim Aufschliessen angewandten Reagentien chemisch rein, so kann man im ersten Filtrate noch die Thonerde, im Filterrückstande aber durch Auflösen in Salzsäure noch die Kieselsäure und das Eisen bestimmt werden.

Die Titrirung der auf irgendwelche Art dargestellten, filtrirten und mit H_2SO_4 übersättigten Lösung der Schmelze geschieht wohl am Besten mittelst eines Ferrosalzes, wodurch die rothgelbe Bichromatfarbe immer dunkler, endlich braun und zuletzt braungrün wird; erst aber im Momente der auf Kosten der Oxydation des zugesetzten Ferrosalzes und dessen Umwandlung in Ferrisalz stattfindenden völligen Reduction der Chromsäure in Oxyd oder Chlorid tritt die charakteristische blaugrüne (dunkelsmaragdgrüne) Endfarbe der Reaction ein; weshalb denn auch niemals ein Ueberschuss von zugesetztem Ferrosalz zu vermeiden ist.

Man kann sich eine Lösung von Ferrosulfat ($FeSO_4 + 7H_2O$) am zweckmässigsten von 16.68 Gr. in 250 cc. Wasser, oder von dem stabileren Eisenammonsulfate ($FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$) im Verhältniss von 23.52 Gr. im $\frac{1}{4}$-Liter Wasser bereiten, wovon jeder 1 cc. nach der Gleichung

$$2CrO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = Cr_2O_3 + 3Fe_2 3SO_4 + 3H_2O$$

0.006096 Gr. Chromoxyd (Cr = 52.2) anzeigt. Nach längerem Auf-

bewahren der Doppelsalzlösung ist eine Verification resp. Correctur mit Chamäleonlösung nothwendig.

Da aber bei dieser Methode der Eintritt der reinen Chromoxydfarbe selbst bei der grössten Uebung sehr ungenau geschätzt wird, muss man, um das Zurücktitriren des überschüssig zugesetzten Ferrosalzes mit Chamäleonlösung zu umgehen, auf das Vorhandensein von unoxydirtem Eisenoxydul mittelst Ferricyankalium probiren. Dies geschieht durch Betupfen einer weissen Porzellanplatte an mehreren Punkten mittelst der Lösung dieses Reagens und Zusammenbringen dieser Tropfen mit an einem Glasstab anhängenden Tröpfchen der eben grün gewordenen Probe-Flüssigkeit. So lange dadurch kein tiefblauer Niederschlag entsteht, ist noch kein freies Oxydulsalz vorhanden; sobald aber das letzte Chromsäuremolekül seinen Sauerstoff an das Eisensalz abgegeben hat und mithin ein Ueberschuss dieses Letzteren hinzugefügt worden war, zeigt sich die tiefblaue Farbe des Turnbull-Blaus.

Es leuchtet aber ein, dass die Grenzen dieser Reactionen nicht scharf getrennt sein können, da einerseits das Ferricyankalium mit den Oxydulsalzen des Eisens blaue Niederschläge, andererseits tiefolivengrüne Färbungen giebt mit Eisenoxydsalzen und endlich die noch schwach auftretende blaue Färbung mit der gelben Farbe der Ferricyankaliumlösung ebenfalls eine grüne Mischungsfarbe hervorbringt.

Ich bringe nun auch bei der Titrirung eine wesentliche Modification des Verfahrens an, die fast genaue Resultate giebt.

Statt Notiz zu nehmen vom Eintritte der grünen Chromfarbe, die doch das Hauptmerkmal der üblichen Titrirung bildet, vermische ich die Chromsäurelösung mit einer Lösung von bekanntem Gehalte an überschüssigem Ferrosalz und titrire dann das noch zurückgebliebene Oxydulsalz mittelst einer vorher genau titrirten Chamäleonlösung.

Die praktische Ausführung dieses Verfahrens ist nun die folgende:

1) Die heiss filtrirte Lösung der Schmelze wird auf etwa 6 bis 700 cc. mit warmem Wasser verdünnt und ein grosser Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure unter längerem Umrühren hinzugefügt, so zwar, dass sich der am Neutralisationspunkte ausscheidende Thonerdeniederschlag aufgelöst, die gelbe Farbe in die rothe Bichromatfarbe umgesetzt hat und dann etwa noch einmal so viel Säure hinzugebracht worden ist. Nun bringt man, noch bevor die angesäuerte Lösung gänzlich erkaltet ist, so viele Cubikcentimeter von einer der oben erwähnten frisch bereiteten Ferrosulfat- oder Ammoniumferrosulfatlösungen mit einem Male hinzu, als nöthig sind, damit dadurch selbst eine 70 pCt. vom Gewichte des angewandten Chromeisensteines

betragende Quantität Chromoxyd noch angezeigt werden könnte[1]. Nach schnellem und durchgreifendem Umrühren wird nun das Volum der Mischung mit Wasser auf das doppelte verdünnt, um die grüne Farbe schwächer zu machen, noch eine hinreichende (starke) Portion Schwefelsäure hinzugefügt und, ob nun die grüne Chromoxydfarbe vorher beim Vermischen mit dem Eisensalze eingetreten oder überschritten worden sei oder nicht, titrirt man nun mittelst Chamäleonlösung die überschüssig hinzugefügte Eisenoxydulsalzlösung ab. Trotz der vorherrschenden grünen Färbung tritt die charakteristische violette Farbe beim Neutralisationspunkte mittelst der Chamäleonlösung deutlich sichtbar ein, und man erfährt dadurch, wie viel Eisen noch als Oxydulsalz vorhanden war, mithin auch wie viel Gramme Oxydulsalz oxydirt wurden und daraus endlich den Chromoxydgehalt.

Hat man G Gramme Chromeisenstein zur Analyse genommen, so wird man nach dem Obigen $\frac{0.7\,G}{0.006096} = 114.83\,G$ Cubikcentim. Eisensalzlösung zu nehmen haben, da jeder Cubikcentimeter derselben 0.006096 $Cr_2\,O_3$ anzeigt. —

Nun sind aber im Chromerze nicht 0.7 G Gr. Chromoxyd, sondern weniger enthalten; nennen wir also F die Menge in Grammen des direct durch die Chamäleonlösung gefundenen metallischen Eisens und zeigt je 1 Gr. Eisen 0.4535714285 Gr. $Cr_2\,O_3$ an, so ist der Chromoxydgehalt des Chromits in Grammen ausgedrückt.

$$= 0.7\,G - 0.45357\,F.$$

Hat man also das Gewicht des angewandten Erzes und das Gewicht des überschüssig zugesetzten Eisens gefunden, so braucht man keine weitere Zahl, um den Chromoxydgehalt zu bestimmen.

2. Modification.

Mit der wie oben angegeben vorbereiteten Lösung der Schmelze vermischt man eine unter besonderen Vorsichtsmassregeln dargestellte Eisenchlorürlösung und titrirt nur den Ueberschuss des noch unoxydirten Chlorürs mittelst einer titrten Chamäleonlösung. Zu diesem Behufe löst man F Gramme[2]) gut abgeriebenen und getrockneten Claviersaitendraht in Salzsäure auf, indem man in ein Kölbchen erst concentrirte Salzsäure bringt, diese mit Aether stark überschichtet und dann erst den gewogenen Draht in kleinen Stücken dazuthut, ohne durch Erhitzen die Auflösung zu beschleunigen. Ist diese nun

[1]) Weil der Chromoxydgehalt in den reichsten Chromiten niemals über 60 bis 65 pCt. steigt, gewöhnlich 42—55 pCt. beträgt und man doch absichtlich einen Eisensalzüberschuss anwenden will.

[2]) Es ist selbstverständlich, dass F wieder nicht grösser zu sein braucht, als um Chromoxyd im Betrage von 0.7 vom Gewichte G des angewandten Chromits zu ermitteln. 1.5 G Gramme metallisches Eisen sind also vollkommen hinreichend.

erfolgt, so wird der Inhalt des Kölbchens rasch in das die Lösung der Schmelze enthaltende Becherglas geschüttet, mit gekochtem Wasser nachgespült und unter Umrühren Schwefelsäure und noch einmal so viel Wasser zugesetzt. Die Farbe ist jetzt schwach chromgrün. Bringt man nun ohne zu säumen tropfenweise die titrirte Chamäleonlösung hinzu bis zum Eintritt der nicht mehr verschwindenden zwiebelrothen Farbe, so weiss man aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentim. Chamäleonlösung, wie viel metallisches Eisen in Grammen (F_1) ausgedrückt überschüssig zugesetzt war, also abzuziehen ist.

Die Zahl $(F - F_1) \times 0.45357$ giebt also direct die Menge Chromoxyd in Grammen ausgedrückt.

3. Modification.

Statt die Chamäleonlösung in die wenn auch in Folge starker Verdünnung schwach grüne Mischung der Chromsäurelösung mit dem überschüssigen Ferrosalz zu bringen, ist das umgekehrte Verfahren ungleich einfacher, wegen der scharfen Aufeinanderfolge und Unterscheidung der Farbenunterschiede.

Füllt man nach erfolgter Mischung und Verdünnung der angesäuerten Lösung der Schmelze mit dem oben erwähnten Ferrosalzüberschusse eine Bürette rasch mit dieser Mischung, tropft sodann aus derselben so lange in eine aus 10 cc. Chamäleonlösung, Wasser und Schwefelsäure bereitete Lösung, bis gerade die violette Farbe verschwunden ist und kennt man den Titer der Chamäleonlösung, wiederholt man ferner zur Controlle diesen Versuch noch einmal mit neuer 10 cc. Chamäleonlösung und misst endlich, nach Feststellung der zut Entfärbung dieser 10 cc. verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Mischung, das ganze Volum derselben, so weiss man wieder, wie viel Gramme Eisen in dieser Mischung überschüssig zugesetzt worden waren und mithin wie viel Eisen zur Reduction der Chromsäure verbraucht wurde. Diese Zahl mit 0.45357 multiplicirt, giebt die Menge Chromoxyd in Grammen.

Es ist selbstverständlich, dass nach obigen Methoden auch die Ausführung der volumetrischen Bestimmung des Chroms in lösliche Chromaten sich leicht bewerkstelligen lässt.

In einem folgenden Artikel soll das Ergebniss der Analyse der meisten südeuropäischen Chromeisensteine zusammengestellt werden.

Athen, 15. December 1876.

5. R. Anschuetz und G. Schultz: Ueber Phenanthrenchinon.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.
(Eingegangen am 29. December 1876; verl. in d. Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Behandlung des Rohmaterials. Die fraktionirte Destillation grösserer Mengen hochsiedender Kohlenwasserstoffe aus gläsernen Fraktionskolben mit Thermometer ist eine höchst mühevolle und zeitraubende Arbeit. Wir umgingen daher die Anwendung des Thermometers und verfuhren in folgender Weise. Die uns zur Verfügung stehenden Theerrückstände, deren Eigenschaften wir in einer früheren Mittheilung [1]) angaben, wurden zunächst durch Erwärmen in eisernen glasirten Schalen von Wasser befreit. Nach dem Erkalten konnten die braunen krystallinisch erstarrten Kuchen leicht herausgelöst werden. Zur Verarbeitung auf Phenanthrenchinon verwenden wir die von 310—335° (Thermometerfaden nicht ganz im Dampf) übergehenden Antheile.

Nachdem wir nun in einer Probe ermittelt, dass der vierte Theil des, wie oben angegeben, getrockneten Rohmaterials unter 310°, die Hälfte zwischen 310—335° überging, destillirten wir abgewogene Mengen desselben aus Glasretorten in glasirte eiserne Gefässe. Letztere standen auf der einen Schale einer Waage, deren andere mit den Gewichten für das eiserne Gefäss und die betreffende Fraktion belastet war. Sobald die Waage ins Gleichgewicht kam, wurde die Destillation unterbrochen. Verfährt man auf diese Art, so erfordert die Operation nur geringe Aufmerksamkeit und wird rasch zu Ende geführt. Um von den Theerdämpfen nicht belästigt zu werden, bedeckt man die Vorlage und die Waagschale mit Fliesspapier.

Darstellung reinen Phenanthrens. Da das Anthracen leichter von Oxydationsmitteln angegriffen wird als das Phenanthren, so suchten wir die Darstellung reinen Phenanthrens durch fraktionirte Oxydation zu erreichen. Indem wir die Hälfte der von Fittig und Ostermayer angegebenen Oxydationsmischung anwendeten, erhielten wir in der That ein Produkt, aus dem sich mit Aether ein Kohlenwasserstoff ausziehen liess, der sich als fast reines Phenanthren erwies. Jedoch gab er bei weiterer Oxydation noch Spuren von Anthrachinon. Dieses Resultat ist jedoch begreiflich, da wir die Operation in Schalen vorgenommen hatten, wobei sich ein Theil der Substanz leicht der Oxydation entziehen konnte. Auf obige Weise in den Besitz grösserer Mengen fast reinen Phenanthrens gekommen, gedenken wir die Phenantrencarbonsäure darzustellen und näher zu untersuchen.

Darstellung des Phenantrenchinons. Zur Oxydation der bei 310—335° siedenden Kohlenwasserstoffe bedienten wir uns der

---

[1]) Diese Ber. IX, 1401.

von Fittig und Ostermayer gebrauchten Oxydationsmischung, eines Gemenges von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Nur sahen wir uns genöthigt, das Verhältniss der Mischung zu den Kohlenwasserstoffen um die Hälfte zu vergrössern, da wir die Reaction in grossen Schalen vor sich gehen liessen. Trotzdem entzog sich auch bei unserer Methode ein Theil des Kohlenwasserstoffs der Oxydation. Wir verfuhren in folgender Weise. In eine grosse, mehrere Liter Flüssigkeit fassende Porzellanschale, welche auf freiem Feuer stand, wurde ½ Liter conc. Schwefelsäure, verdünnt mit 1½ Liter Wasser, mit 300 Grm. Kaliumbichromat erwärmt und dazu 100 Grm. der zu oxydirenden Kohlenwasserstoffe gegeben. Die Kohlenwasserstoffe gerathen bald ins Schmelzen und es tritt eine heftige Reaction ein. Um das Ueberschäumen zu verhüten, löscht man während des Verlaufs derselben die Flamme aus. Sobald die Einwirkung ruhiger von statten geht, unterstützt man dieselbe durch gelindes Erwärmen, trägt nach und nach unter häufigem Umrühren noch 300 Grm. Kaliumbichromat ein und hält die Flüssigkeit einige Zeit in ruhigem Kochen. Das Oxydationsprodukt ist allmälig aus dem schaumigen in einen krümeligen Zustand übergegangen. Man lässt kalt werden, fügt Wasser zu, filtrirt durch Leinwandfilter und wäscht so lange mit Wasser aus, bis letzteres ungefärbt abläuft. Das Oxydationsprodukt, eine hellgelbe, bröcklige Masse, wird an einem warmen Orte zum Trocknen ausgebreitet. Es enthält folgende Körper:

1) Unangegriffenen Kohlenwasserstoff,

2) Anthrachinon,

3) Phenanthrenchinon,

4) Diphensäure,

5) Einen in kohlensauren Alkalien löslichen harzigen Körper, welcher sich unzersetzt destilliren lässt. Wir haben denselben noch nicht näher untersuchen können.

Die Diphensäure und das besagte Harz bilden nun mit Chrom unlösliche Verbindungen, welche bei der ferneren Reinigung sehr hinderlich sind, da sie Phenanthrenchinon einhüllen und der Einwirkung der Lösungsmittel entziehen. Wir konnten leicht eine Zersetzung dieser Verbindungen durch conc. Schwefelsäure bewirken. Zu diesem Behufe wird das getrocknete und feingeriebene Oxydationsprodukt in conc. Schwefelsäure eingetragen. Nach zwölfstündigem Stehen wird die dunkle zähflüssige Masse mit Wasser versetzt, zum Kochen erhitzt und filtrirt. Aus dem grünen, alles Chrom enthaltenden Filtrat krystallisirt beim Erkalten etwas Diphensäure neben geringen Mengen von Phenanthrenchinon. Beide sind leicht durch Alkalien zu trennen. Der Rückstand wird zunächst mit kohlensaurem Natrium behandelt um den Rest der Diphensäure und das oben angeführte Harz zu entfernen und dann mit Aether oder kaltem Theeröl von dem unver-

änderten Kohlenwasserstoff befreit. Man erhält so ein Gemenge von Phenanthrenchinon und Anthrachinon, aus dem man das erstere durch eine möglichst concentrirte heisse Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium auszieht. Aus dem Filtrate kann man das Phenanthrenchinon durch Salzsäure und Eisenchlorid ausfällen, doch ist diese Vorschrift bei Anwendung grösserer Mengen wenig empfehlenswerth, weil leicht harzige Produkte entstehen, aus denen man nur schwer bei neuer Oxydation Phenanthrenchinon wieder erhält. Sehr leicht kommt man jedoch zum Ziele, wenn man die Lösung des Phenanthrenchinons in saurem schwefligsaurem Natrium in eine Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure giesst. Man erhält so einen hellgelben Niederschlag von reinem Phenanthrenchinon, den man trocknet, und aus Alkohol oder Theerölen umkrystallisirt.

Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon. Behandelt man eine alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon in der Hitze mit Ammoniak, so krystallisiren beim Erkalten lange, gelbe, biegsame Nadeln, deren Analyse zu der Formel $C_{14}H_9NO$ führt.

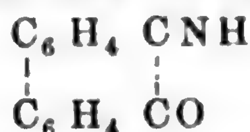
1) 0.2218 Grm. Substanz gaben 0.6602 CO_2 und 0.0937 H_2O,
2) 0.1915 - - - 0.5772 CO_2 - 0.0853 H_2O,
3) 0.1887 - - - 0.5586 CO_2 - 0.0760 H_2O,
4) 0.0922 - - - nach dem Zersetzen mit HCl 0.0944 pCt. $PtCl_4 + 2NH_4 . Cl$.

Theorie			Versuch			
			I	II	III	IV
C_{14}	168	81.15	81.17	80.67	80.73	—
H_9	9	4.34	4.69	4.85	4.47	—
O	12	7.72	—	—	—	—
N	14	6.76	—	—	—	6.42
	207					

Die neue Verbindung, das Phenanthrenchinonimid, entsteht offenbar nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_2 + NH_3 = C_{14}H_9NO + H_2O.$$

Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt ihr die Constitution



$$\begin{array}{ll} C_6H_4 & CNH \\ | & | \\ C_6H_4 & CO \end{array}$$

zu.

Sie schmilzt bei 147°; mit conc. Schwefelsäure übergossen löst sie sich mit rother Farbe, bei Wasserzusatz scheidet sich Phenanthrenchinon ab. Behandelt man das Phenantrenchinonimid mit conc. Salzsäure, so nimmt es vorübergehend eine rothe Farbe an und wird nach kurzer Zeit unter Aufnahme von Wasser und Austritt von Ammoniak in Phenantrenchinon verwandelt.

Aus 0.3085 Grm. Substanz entstanden 0.3057 regenerirtes Phenanthrenchinon. Die Berechnung verlangt 0.3099. Eine Stickstoffbestimmung mit Natronkalk ergab nur 5.42 pCt. N. Es rührt dieses daher, dass neben Ammoniak und Diphenyl eine in langen Nadeln sublimirende, stickstoffhaltige Substanz entstanden war, welche durch den Natronkalk keine Zersetzung erlitten hatte. Wir kommen weiter unten auf dieselbe zurück. Erhitzt man Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, so entsteht zuerst Phenanthrenchinonimid. Wird das Erhitzen jedoch ein bis zwei Tage fortgesetzt, so setzt sich bald ein schön grüngefärbter, stickstoffhaltiger Körper in kleinen Krystallen ab, dessen Verhalten zu Lösungsmitteln eine grosse Aehnlichkeit mit den von Liebermann vor Kurzem beschriebenen Acetylchrysophansäureimid zeigt. In conc. Schwefelsäure wird er mit schön blauer Farbe gelöst. Wasser fällt ihn unverändert in grünen Flocken aus. Fügt man zu der Lösung in Schwefelsäure etwas Alkohol und filtrirt, so erhält man eine grüne Lösung, welcher Seide den Farbstoff entzieht. Erwärmt man die Lösung des grünen Körpers in conc. Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade und versetzt dann mit Wasser, so entsteht ein schmutzig grauer Niederschlag. Wird derselbe der Sublimation unterworfen, so sublimirt er fast unzersetzt in langen, breiten, fast farblosen Nadeln. Dieser so entstandene neue Körper ist stickstoffhaltig und erinnert in seinen Eigenschaften an Carbazol. Er ist identisch mit dem oben bei der Stickstoffbestimmung des Phenanthrenchinonimids mit Natronkalk erhaltenen Sublimat. Im Glasröhrchen schmilzt er; jedoch konnte sein Schmelzpunkt nicht näher bestimmt werden, da er über 320° lag. Mit reiner conc. Schwefelsäure übergossen färbt er sich zuerst schön roth und löst sich dann mit prachtvoll blauer Farbe auf.

Mit salzsaurem Anilin erhitzt giebt das Phenanthrenchinon Farbstoffe mit deren näherer Untersuchung wir beschäftigt sind.

Zur Aufklärung der Constitution der Verbindungen, welche aus Phenanthrenchinon mit Ammoniak und Anilin entstehen, haben wir ein vergleichendes, genaueres Studium der aus dem Chinon und Chloranil mit Ammoniak und Anilin entstehenden Körper begonnen.

Wir haben uns ferner mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Natriumamalgam auf Phenanthrenchinon beschäftigt, worüber wir in Kurzem Mittheilung machen werden.

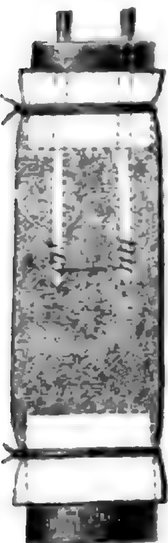
---

6. A. Basarow: Vorlesungsversuch über Torpedos.

(Eingegangen am 30. December 1876; verl. in d. Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Die ausserordentliche Kraft der Explosivstoffe und ihre Anwendung in den Torpedos kann durch folgenden imponirenden Versuch veranschaulicht werden.

Man macht einen Cylinder aus Pergament- oder Wachspapier in mehreren Lagen, verschliesst ihn einerseits mit einem Kork, durch welchen die beiden Leitungsdrähte einer elektrischen Batterie geführt sind, deren Enden durch einen dünnen Platindraht verbunden sind, füllt den Cylinder mit 3 Gr. Pulver und verschliesst dann auch das andere Ende mit einem Kork. Die Schliessung der Korke wird durch festes Umbinden erreicht. Es ist nothwendig, dass der Platindraht ungefähr in der Mitte der Pulvermasse sich befinde, sonst bleibt viel Pulver unverbrannt.



Die so vorbereitete Patrone (s. Fig.) wird bis auf den Boden eines mehrere Liter grossen, starken eisernen Mörsers versenkt, welcher mit Wasser gefüllt ist. Dann schliesst man den elektrischen Strom. Bei sehr dünnem Platindraht genügen 2 Bunsen'sche Elemente, um ihn zum Glühen zu erbitzen und dadurch das Pulver zu entzünden.

Die Wirkung der Explosion ist erstaunlich. Es erfolgt ein dumpfer Knall und das Wasser wird aus dem Mörser 20—30 Fuss hoch emporgeschleudert.

Man kann sich daraus leicht eine Vorstellung von der Wirkung der Torpedos machen, welche oft mit mehreren Centnern Pulver geladen werden. Und noch mächtiger wirken natürlich die Torpedos, welche statt Pulver Pyroxylin oder Nitroglycerin enthalten. Dies beweisen auch die jüngsten Versuche in Kolpino bei St. Petersburg. Eine Panzerplatte von 16 Cm. Dicke und 7000 Kilogr. Gewicht, welche unter Wasser auf dem Boden eines Flusses vermittelst 13 Rammpfählen befestigt war, wurde durch die Explosion von einem mit 72 Pfund Pyroxylin geladenen Torpedo in 3 Stücke zerschlagen und 30 Meter weit von ihrer Stelle auf das Ufer geworfen.

Nichts hindert uns aber die Ladung zu verdoppeln, zu verdreifachen, oder gar zu verzehnfachen. Ein solcher Torpedo könnte natürlich jedes beliebige Panzerschiff momentan zu Grunde richten. Und wenn man bedenkt, dass ein einziges Panzerschiff, wie z. B. das englische Inflexible, etwa 4000000 Thlr. kostet, so kann man fragen, ob nicht die Anwendung der Explosivstoffe in den Torpedos dem Zeitalter der Panzerschiffe ein baldiges Ende bringen werde.

Die oben beschriebene Wirkung einer Pulverexplosion unter Wasser erinnert uns an die originelle Idee Rikli's, diese wasserhebende Kraft des Pulvers bei Feuersbrünsten zu benutzen. Rikli (Dingl. polyt. Journ. 111, 465) schlug vor, brennende Gebäude vermittelst Pulverexplosionen mit Wasser zu beschiessen. Wir sehen also hier die Anwendung des Pulvers als Feuerlöschmittel. —

Kiew, December 1876.

7. F. Frerichs: Ueber eine neue Methode Kohlenstoffverbindungen zu analysiren.

(Eingegangen am 2. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die gebräuchliche Art, Kohlenstoffverbindungen zu analysiren, ist so einfach, dass es fast überflüssig erscheinen könnte, neue Vorschläge in dieser Richtung zu machen. Wenn ich trotzdem in Folgendem einen freilich erst durch wenige Versuche erprobten Weg für diese Analysen beschreibe, so geschieht dies weil derselbe

1) Die Bestimmung des Kohlenstoffes, Wasserstoffes, Stickstoffes und Sauerstoffes in einem Versuche erlaubt,

2) vollständige Verbrennung auch bei leicht flüchtigen Verbindungen sichert,

3) während der Verbrennung keine Aufsicht erfordert.

Princip. Die zu analysirende Verbindung wird durch Erhitzen mit einer gewogenen Menge Quecksilberoxyd in einer zugeschmolzenen, vorher luftleer gemachten Glasröhre in Kohlensäure und Stickstoff und Wasser zersetzt. In dem entstandenen Gasgemenge bestimmt man die Gase volumetrisch, während man die Menge des Wassers durch die Gewichtszunahme eines Phosphorsäurerohres ermittelt. Die zu untersuchende Verbindung wird in solcher Menge verwendet, dass die Verbrennungsgase bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Barometerstande die Verbrennungsröhre nicht ganz anfüllen. Irgend welche Gefahr ist dann beim Oeffnen derselben nicht vorhanden. Zwar darf man, um dieser Forderung zu genügen, beispielsweise nicht mehr als 0.08 bis 0.10 Gr. Benzoësäure in eine Röhre von 2 Cm. Durchmesser und 50 Cm. Länge bringen, jedoch wird bei der Genauigkeit unserer Analysenwaagen hieraus kein erheblicher Fehler erwachsen. Eine so beschickte Röhre hat bei schwacher Rothgluth dem Druck von etwa drei Atmosphären zu widerstehen, während sie wie durch besondere Versuche nachgewiesen, bei dieser Temperatur durch einen Druck von neun Atmosphären nicht zerstört wurde.

Ausführung. Ein einseitig geschlossenes, 2 Cm. weites und 50 Cm. langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, wird mit einer gewogenen Menge der zu untersuchenden Verbindung und etwa 4 bis

5 Gr. reinem, genau abgewogenem Quecksilberoxyd beschickt. Dieselbe wird nun am offenen Ende so ausgezogen, wie es die beistehende Figur zeigt, mit einer Quecksilberluftpumpe vollständig leer gemacht und bei *a* mit Hülfe eines Löthrohres abgeschmolzen.

Die Röhre schiebt man in ein mit Magnesit ausgekleidetes, dickwandiges Eisenrohr, und erbitzt in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen mit kleinen Flammen zur schwachen Rothgluth. Nach einigen Stunden ist die zu analysirende Verbindung vollständig zersetzt. Das abgekühlte Glasrohr verbindet man am ausgezogenen Ende vermittelst eines Gummischlauches wieder mit der Luftpumpe und bricht die Spitze *a* innerhalb des Schlauches ab. Das gebildete Gasgemenge wird in das Eudiometer *b* übergeführt und in bekannter Weise, am bequemsten im Frankland'schen Gasanalysenapparate untersucht. Erhitzt man jetzt das Verbrennungsrohr, ohne dasselbe von der Luftpumpe zu entfernen, zur hellen Rothgluth, so wird alles überschüssige Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. Den letzteren führt man in derselben Weise, wie vorher das Gasgemisch in ein zweites Eudiometer über und berechnet aus seinem Volum den Sauerstoffgehalt der untersuchten Verbindung.

Das Wasser soll durch die Gewichtszunahme eines Phosphorsäurerohres bestimmt werden, welches zwischen dem Verbrennungs-

rohre und der Luftpumpe einzuschalten ist. Eine Bestimmung des Wassers habe ich jedoch noch nicht ausgeführt.

Das hier skizzirte Verfahren hat mit der Methode Mitscherlich's nur die Verwendung des Quecksilberoxydes gemein. Die Ausführung ist von der letzteren vollständig verschieden.

Mit der Erprobung der besprochenen Methode bin ich beschäftigt.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium, December 1876.

---

8. H. Schwanert: Ueber Dinitrosulfotoluolsäuren.

(Eingegangen am 5. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Aus den Untersuchungen von Engelhardt und Latschinoff[1]) und von A Wolkow[2]) ist bekannt, dass beim Lösen von Toluol in concentrirter Schwefelsäure zwei isomere Säuren, die Para- und Orthosulfotoluolsäure entstehen. Von Engelhardt[3]) wurde später nachgewiesen, dass aus der Parasulfotoluolsäure durch Behandlung mit Salpetersäure dieselbe Orthonitroparasulfotoluolsäure entstehe, welche von Beilstein und Kuhlberg[4]) beim Lösen von Orthonitrotoluol in Schwefelsäure erhalten worden war. Letztere gewannen bei gleicher Behandlung des Paranitrotoluols eine andere Sulfosäure, die ebenfalls beim Nitriren des Gemenges von Ortho- und Parasulfotoluolsäure entsteht, also nur Paranitroorthosulfotoluolsäure sein kann, was auch durch Untersuchungen von Max Ascher[5]) bewiesen wurde. Ueber Dinitrosulfotoluolsäuren sind bisher keine Untersuchungen ausgeführt, nur erwähnen Beilstein und Kuhlberg[6]) dass sich beim Einwirken von rauchender Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure auf Toluol eine Dinitrosulfotoluolsäure bilde, deren Bleisalz sie darstellten und beschrieben. Ich habe die Untersuchung der Dinitrosulfotoluolsäuren begonnen und zunächst festgestellt, dass wenn eine Mischung von Para- und Orthosulfotoluolsäure, oder auch von Orthonitroparasulfotoluolsäure und Paranitroorthosulfotoluolsäure längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure gekocht wird, zwei Dinitrosulfotoluolsäuren entstehen; die eine wird aus der Orthonitroparasulfotoluolsäure, die andere aus der Paranitroorthosulfotoluolsäure gebildet. Ueber die aus der Orthonitroparasulfotoluolsäure entstehende Dinitroparasulfotoluolsäure will ich hier zunächst berichten.

---

[1]) Zeitsch. f. Chemie 1869, 617.
[2]) Zeitsch. für Chemie 1870, 321.
[3]) Ann. d. Chemie 155, 19.
[4]) Ann. d. Chemie 155, 8.
[5]) Diese Berichte IV, 650.
[6]) Ann. d. Chemie 155, 21.

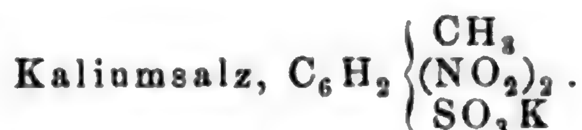
Zu ihrer Darstellung wird Orthonitroparasulfotoluolsäure mit concentrirtester Salpetersäure gemischt, die Mischung 2 bis 3 Tage lang in einer Retorte gekocht und dabei von Zeit zu Zeit die überdestillirte Säure wieder zurückgegossen; destillirt diese schliesslich ganz concentrirt ab, so ist die Dinitrosäure gebildet, der Inhalt der Retorte erstarrt nach dem Erkalten zu einer aus grossen, weissen, drusenförmig gruppirten Nadeln bestehenden Krystallmasse, die nach Zusatz von Wasser bis auf etwas Dinitrotoluol sich löst. Die filtrirte Lösung wird mit Bleicarbonat von Schwefelsäure befreit und dann mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Bariumchlorid vermischt; der entsteherde Niederschlag ist nach dem Umkrystallisiren aus Wasser reines dinitroparasulfotoluolsaures Barium, das zur Darstellung der Säure und ihrer übrigen Verbindungen dient.

Anstatt der Orthonitroparasulfotoluolsäure kann auch mit gleich gutem Erfolge auf gleiche Weise mit Salpetersäure die Parasulfotoluolsäure behandelt werden, deren Bleisalz aus dem Gemenge beider Sulfotoluolsäuren, welches beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure sich bildet, wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abzuscheiden und mit Schwefelsäure in die Säure zu verwandeln ist. Auch kann wegen der Schwerlöslichkeit des dinitroparasulfotoluolsauren Bariums und der Leichtlöslichkeit des dinitroorthosulfotoluolsauren Bariums in Wasser direct ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Toluol und einem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure anfangs sehr langsam, später rascher mit etwa 5 Gewichtstheilen Salpetersäure von 1.49 — 1.5 spec. Gew. gemischt und die Mischung, ein Gemenge von Nitroparasulfotoluolsäure und Nitroorthosulfotoluolsäure, wie schon angegeben, längere Zeit gekocht, mit Bleicarbonat und hinterher mit Bariumchlorid behandelt werden; es krystallisirt dinitroparasulfotoluolsaures Barium zuerst aus und ist leicht von gelöst bleibendem dinitrosulfotoluolsaurem Barium zu trennen.

Dinitroparasulfotoluolsäure, $C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ (NO_2)_2 \\ SO_3H \end{cases}, 2H_2O$.

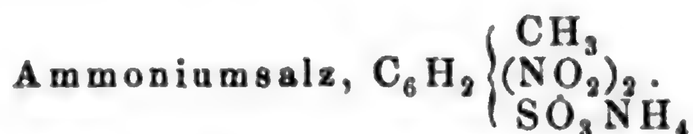
Die aus dem Bariumsalz mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Säure krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure in grossen, flachen, blassgelben, oft gestreiften, rhombischen Säulen, bei rascherer Krystallisation in kleineren, flachen Säulen und Blättchen, die sich auf dem Trichter gesammelt in kurzer Zeit in ein sandiges Krystallpulver verwandeln. Sie färben sich im directen Sonnenlicht schwefelgelb, werden an der Luft langsam feucht, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, auch in Aether; sie erweichen bei 110°, verlieren bei 140° das Krystallwasser und schmelzen dann bei 165°.

Die Salze der Dinitroparasulfotoluolsäure sind meistens in Wasser schwer löslich, färben sich am Lichte bräunlich und verpuffen bei starkem Erhitzen.



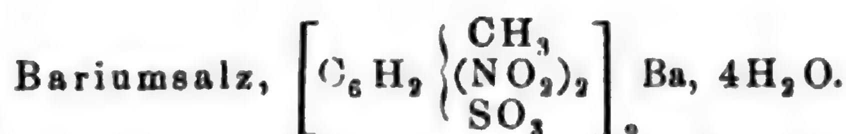
Kaliumsalz, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\(NO_2)_2\\SO_3K\end{matrix}\right.$.

Durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Kaliumcarbonat erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen, rhombischen Säulen, aus heissem Weingeist in kleinen, glänzenden, stark lichtbrechenden Blättchen. Am Lichte wird es rasch graugelb bis braunroth, und auch beim Verdunsten seiner Mutterlauge scheidet es sich in gelbbraunen Nadeln aus.



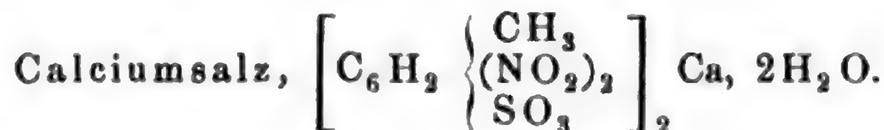
Ammoniumsalz, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\(NO_2)_2\\SO_3NH_4\end{matrix}\right.$.

Aus wässriger Säurenlösung mit Ammoniak dargestellt; weisse, flache, rhombische, biegsame Säulen.



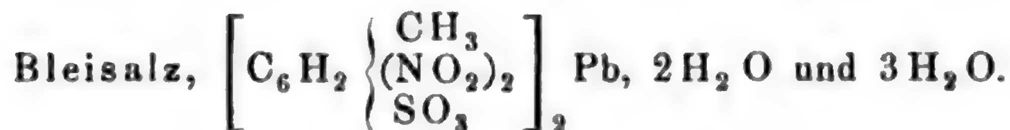
Bariumsalz, $\left[C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\(NO_2)_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2$ Ba, $4H_2O$.

Weisse, seideglänzende, biegsame, sehr bitter schmeckende Säulen, die ihr Krystallwasser vollständig erst bei 160° verlieren.



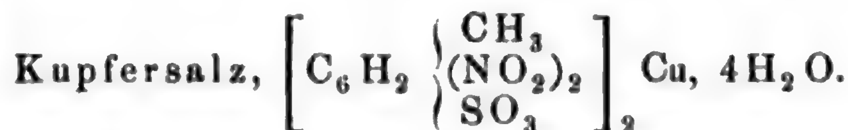
Calciumsalz, $\left[C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\(NO_2)_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2$ Ca, $2H_2O$.

Concentrisch gruppirte, weisse Nadeln oder Blätter.



Bleisalz, $\left[C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\(NO_2)_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2$ Pb, $2H_2O$ und $3H_2O$.

Durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure und Neutralisiren der Lösung mit Bleicarbonat erhalten; krystallisirt aus seiner heissen wässrigen Lösung zuerst in gelblichen, warzenförmig vereinigten Nadeln mit 2 Mol. Wasser, später aus der weiter eingedampften Mutterlauge in gelbliche Krystallschuppen mit 3 Mol. Wasser.



Kupfersalz, $\left[C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\(NO_2)_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2$ Cu, $4H_2O$.

Hellgrünblaue, schiefrhombische Säulen.

Dinitroparasulfotoluolchlorür, $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\(NO_2)_2\\SO_2Cl\end{array}\right.$.

Durch längeres Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Kaliumsalz und 2 Thl. Phosphorchlorid auf 150° erhalten. Weisse, in Aether, auch in Weingeist lösliche rhombische Nadeln, die bei 123° erweichen, bei 125° schmelzen.

Dinitroparasulfotoluolamid, $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\(NO_2)_2\\SO_2NH_2\end{array}\right.$.

Aus dem Chlorür mit concentrirter wässriger Ammoniaklösung dargestellt; krystallisirt aus Wasser in der Benzoësäure ähnlichen, glänzenden Blättchen, aus Weingeist in weissen Nadeln, die bei 203° schmelzen.

Eine Amidonitroparasulfotoluolsäure kann durch Behandlung der Dinitroparasulfotoluolsäure mit Schwefelammonium auch bei Vermeidung jeder Erwärmung der Mischung nicht erhalten werden, es entsteht hierbei gleich:

Diamidoparasulfotoluolsäure, $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\(NH_2)_2\\SO_3H\end{array}\right.$.

Krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, glänzenden, gestreiften, schief-rhombischen Säulen, die am Licht grau werden; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, nicht in Weingeist löslich und schmilzt noch nicht bei 280°.

Auf Zusatz von kohlensauren Salzen zu der mit Wasser übergossenen Diamidoparasulfotoluolsäure löst sich diese leicht unter Kohlensäureentwickelung, aber die Lösungen färben sich beim Verdampfen braun und hinterlassen dunkel gefärbte, meistens nicht krytallinische, auch syrupartige Rückstände; aus diesen Lösungen fällt auch Weingeist keine krystallinische Verbindungen. Während nach vielen Versuchen die Säure mit Basen keine gut krystallisirende, überhaupt keine constant zusammengesetzte Salze bildet, verbindet sie sich leicht mit Säuren zu gut krystallisirenden Verbindungen, deren Krystallwasser bei 120—140° entweicht, die sich aus verdünnten Säuren umkrystallisiren lassen, aber beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser ihre Säure theilweis verlieren:

Chlorwasserstoff-Verbindung, $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\(NH_2)_2\\SO_3H\end{array}\right. HCl, 2H_2O$.

Grosse, dicke, weisse, glänzende Säulen, in Wasser, wenig in Weingeist löslich.

Bromwasserstoff-Verbindung $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\(NH_2)_2\\SO_3H\end{array}\right. HBr, 2H_2O.$

Gleicht der vorigen Verbindung vollständig.

Salpetersäure-Verbindung, $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\(NH_3)_2\\SO_3H\end{array}\right. HNO_3, H_2O.$

Schwach röthliche, kleine, verfilzte Nadeln.

Schwefelsäure-Verbindung, $\left[C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\(NH_2)_2\\SO_3H\end{array}\right.\right]_2 H_2SO_4, H_2O.$

Durchsichtige, glänzende, weisse, rhombische Blättchen.

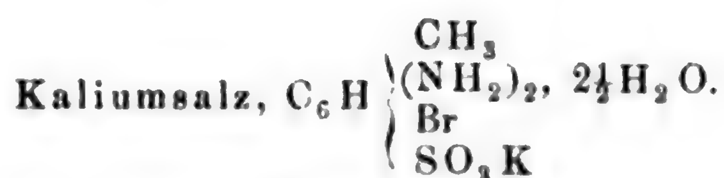
Wird salpetrige Säure zu der mit Wasser oder wässrigen Weingeist übergossenen Diamidoparasulfotoluolsäure geleitet, so verwandelt sie sich allmälig in eine in der Flüssigkeit sehr leicht mit rothbrauner Farbe sich lösende Verbindung. Wendet man aber absoluten Alkohol an und vermeidet beim Zuleiten von salpetriger Säure jede Erwärmung der Flüssigkeit, so verwandelt sich die Diamidoparasulfotoluolsäure in ein braunrothes amorphes Pulver, die Diazoverbindung, welche lufttrocken beim Erwärmen oft schon unter 100° verpufft. Mit absolutem Alkohol unter Druck erhitzt, entwickelt sich Stickgas und es entsteht eine rothbraune Lösung, die beim Verdunsten eine amorphe, blättrig abspringende, grün und roth schillernde, in Wasser sehr leicht mit rothbrauner Farbe lösliche Masse hinterlässt. Eine ganz ähnliche Substanz wird beim Zersetzen der Diazoverbindung mit heissem Wasser und Verdampfen der Lösung zur Trocke erhalten; in ihrer wässrigen Lösung löst sich Bariumcarbonat unter Entwickelung von Kohlensäure, aber der beim Verdampfen der Lösung bleibende braune und amorphe Rückstand enthält wechselnde Mengen Barium.

Bromdiamidoparasulfotoluolsäure, $C_6H\left\{\begin{array}{l}CH_3\\(NH_2)_2.\\Br\\SO_3H\end{array}\right.$

Wird die Diamidoparasulfotoluolsäure mit heissem Wasser übergossen und dazu Brom getropft, so verschwindet das Brom sogleich, die Diamidosäure löst sich und beim Erkalten krystallisirt die Bromdiamidoparasulfotoluolsäure heraus. Auf Zusatz von grösseren Mengen Brom wird eine bromreichere Bromdiamidosäure gebildet, aber auch bei grossem Ueberschuss von Brom nie reine Dibromdiamidosäure; stets findet sich in der Lösung, auch bei Anwendung von nur 1 Atom Brom auf 1 Molekül Diamidosäure, Bromammonium.

Die Bromdiamidoparasulfotoluolsäure bildet kleine, glänzende, graugrüne Tafeln, oder kurze, schief rhombische Säulen, die sich schwer

in Wasser lösen; mit Basen bildet sie Salze, mit Säuren verbindet sie sich aber nicht.



Kaliumsalz, $C_6H\begin{cases}CH_3\\(NH_2)_2\\Br\\SO_3K\end{cases}$, $2\frac{1}{2}H_2O$.

Zu der mit heissem Wasser übergossenen Bromdiamidoparasulfotoluolsäure wird so lange Kaliumcarbonat gesetzt, als noch Kohlensäureentwickelung erfolgt, dann die Lösung im Wasserbade unter Umrühren mit der Vorsicht verdampft, dass am Rande der Schale trocknes Salz sich nicht ansetzen kann. Ueber Schwefelsäure scheidet sich dann aus der genügend verdampften, gelbbraunen Lösung das Kaliumsalz in gelblichen, drusenförmig vereinigten, flachen Säulen ab, die leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser ohne seine Farbe zu ändern. Wird es aber rasch auf 105° erhitzt, oder nach Verlust seines Krystallwassers auf 120°, so färbt es sich, im letzteren Falle ohne Gewichtsänderung, blau und löst sich dann mit prachtvoll blauer Farbe in Wasser. Auch färbt sich die Lösung des Salzes blau, wenn bei ihrem Verdampfen sich an der Wandung der Schale festes Salz absetzt. Aus der blauen Lösung lässt sich das gelbliche Salz nicht wieder gewinnen, bei ihrem Verdampfen hinterbleibt eine blaue, amorphe Masse.

Bariumsalz. Die auf gleiche Weise mit Bariumcarbonat dargestellte Bariumverbindung ist ein in Wasser sehr leicht lösliches, grauweisses Salz von nicht constantem Bariumgehalt, dass unter denselben Verhältnissen wie das Kaliumsalz sich blau färbt.

Auf Zusatz von 1 Mol. Brom zu 1 Mol. mit heissem Wasser übergossener Diamidoparasulfotoluolsäure löst sich letztere zuerst auf unter Verschwinden des Broms, aber es fällt sehr bald ein graugrünes krystallinisches Pulver zu Boden, während in der Lösung viel Bromammonium bleibt. Dieses Krystallpulver ist ein Gemenge von Brom- und Dibromdiamidosäure, letztere Säure konnte jedoch nicht rein erhalten werden. Wird dieses krystallinische Gemenge mit Bromwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in Röhren eingeschlossen auf 120° einige Stunden erhitzt, so wird das Brom daraus fortgewonnen und Diamidoparasulfotoluolsäure regenerirt.

Die vorliegenden Mittheilungen bieten noch keine Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Structur der besprochenen Verbindungen, hoffentlich aber werden die von mir fortgesetzt werdenden Untersuchungen derselben sie ergeben.

Greifswald, den 4. Januar 1877.

9. J. G. Boguski u. N. Kajander: Ueber die Geschwindigkeit der chemischen Reaction.

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Zweite Mittheilung.

Vor Kurzem [1]) wurde von einem von uns nachgewiesen, dass die Geschwindigkeit der Kohlensäureentwickelung beim Auflösen von carrarischem Marmor in Salzsäure in höchst einfacher Abhängigkeit von der Concentration der letzteren sich befindet. Aus den Versuchen ging hervor, dass die Menge in unendlich kurzem Zeitraum sich entwickelnder Kohlensäure in directem Verhältniss zur Concentration der Salzsäure in demselben Zeitraume steht, und die Grösse des in der Gleichung

$$d[CO_2] = k y d t$$

eingefügten Coëfficienten k gleich 0.044 ± 0.003 bei 20^0 und Atmosphärendruck war.

Die erhaltenen Resultate bewogen uns nun mit den Untersuchungen in dieser Richtung und zwar mit der Einwirkung anderer Säuren auf Marmor, fortzufahren. Wir begannen mit der homologen Reihe der Fettsäuren, in der Voraussetzung, dass mit der regelmässigen Veränderlichkeit in der Grösse ihres Moleculargewichtes eine eben solche Veränderlichkeit in der Grösse des Coëfficienten k stattfinden würde. Die mit Ameisen- und Essigsäure erhaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen.

Die Einwirkung obiger Säuren auf Marmor entzieht sich, in Folge ihrer Unregelmässigkeit, jeder genaueren Verfolgung. Beim Eintauchen einer vorher mit Salzsäure geglätteten Marmorplatte in jede dieser beiden Säuren wird die Oberfläche rauh, und kleine Splitterchen, die sich vom Marmor loslösen, dienen als neue Quellen zur Kohlensäureentwickelung. Hierdurch wird nun jeder Versuch zur Untersuchung der Schnelligkeit der Reaction unmöglich gemacht, da eine Hauptbedingung, die Beständigkeit der Grösse der die Kohlensäure entwickelnden Oberfläche, nicht eingehalten werden kann. Quantitative Untersuchungen ergaben, dass hier keine solche Regelmässigkeit existirt, wie bei der Einwirkung von Salzsäure. So erhielten wir z. B. für Essigsäure, anstatt einer constanten Grösse, Zahlen, welche in den Grenzen zwischen 0,00042 und 0,0000741 lagen.

Diese Resultate bewogen uns, die Versuche mit den Fettsäuren fallen zu lassen, und uns wieder den Mineralsäuren zuzuwenden, namentlich der Salpeter- und der Bromwasserstoffsäure. Die Untersuchungsmethode blieb dieselbe, wie sie der eine von uns bei den ana-

[1]) Diese Berichte IX, 1646.

logen Versuchen mit Salzsäure anwandte, daher führen wir, ohne uns auf Wiederholungen einzulassen, in nachfolgender Tabelle die erhaltenen Resultate an, unter Hinzufügen folgender Punkte:

1) Die Temperatur in allen Versuchen war circa 20°.

2) Die anfängliche Concentration (y_0) in jedem Versuche war eine verschiedene, und zwar 9 bis 42.

3) Die Zeitdauer der Einwirkung von 2′ bis 10′.

4) Durch M wird Modulus bezeichnet, im Bruche bedeutet der Zähler das verdoppelte Moleculargewicht der entsprechenden Säure, der Nenner das Moleculargewicht der Kohlensäure:

Salpetersäure		Bromwasserstoffsäure	
No. des Versuchs	$\frac{126}{44} kM$	No. des Versuchs	$\frac{162}{44} kM$
1	0.0194	5	0.0178
2	0.0196	6	0.0181
3	0.0177	7	0.0179
4	0.0190	8	0.0196
5	0.0172	9	0.0194
6	0.0185	10	0.0196
7	0.0177	11	0.0184
8	0.0157	12	0.0186
9	0.0166	15	0.0198
10	0.0159	16	0.0172
11	0.0171	17	0.0178
12	0.0158		
Im Mittel	0.0175		0.0185

Vergleichen wir nun die im Mittel für $\frac{126}{44} kM$ und $\frac{162}{44} kM$ erhaltenen Zahlen mit den früher aus den Versuchen mit HCl für $\frac{73}{44} kM$ resultirenden, so finden wir, dass dieselben im Bereiche der Beobachtungsfehlergrenzen unter einander gleich sind, und folglich der Coëfficient k für diese drei Säuren ihrem Moleculargewicht umgekehrt proportional ist.

Auf der Gleichung:

$$d[CO_2] = ky\,dt$$

basirend, woraus die Schnelligkeit der Reaction,

$$v = \frac{d[CO^2]}{dt} = ky$$

hervorgeht, kommen wir zum Schluss, dass bei der Einwirkung verschiedener Säuren von gleicher Concentration auf

Marmor die Schnelligkeit der Kohlensäureentwicklung in umgekehrtem Verhältnisse zum Moleculargewichte der entsprechenden Säure steht.

Es ist selbstverständlich, dass dieser Ausspruch nur für die Säuren, welche den drei Beobachtungen zu Grunde gelegt worden, (ClH, BrH, NO_3H) gelten kann.

St. Petersburg, im December 1876.

---

10. August Bernthsen: Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Benzothiamid.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn).
(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich einer vor längerer Zeit begonnenen Untersuchung über die Natur der Thiamide war von mir das Verhalten des durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid gewonnenen Phenylacetothiamids, $C_6H_5 - CH_2 - CS.NH_2$, gegen Natriumamalgam geprüft worden. Es hatte sich dabei eine Substanz gebildet, von der hier nur mitgetheilt sei[1]), dass sie bei $107\frac{1}{2} - 108^0$ schmilzt, in Alkohol wenig, in Chloroform leicht löslich ist, daraus in farblosen Blättchen krystallisirt und mehrfachen Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{24}H_{27}NS_2$ besitzt. Ihre Bildung entspricht der Gleichung:

$$3C_8H_9NS + 8H = C_{24}H_{27}NS_2 + 2NH_3 + H_2S.$$

Dies Resultat liess es als wünschenswerth erscheinen, entsprechende Versuche mit anderen leichter zugänglicher Thiamiden anzustellen. Wird Benzothiamid, $B_6H_5 - C\langle^{S}_{NH_2}$, in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so scheidet sich unter geeigneten Bedingungen ein fester Körper in gelblichen Flocken ab. Derselbe scheint ein Gemisch zweier einander sehr ähnlicher Substanzen zu sein, von welchen die in überwiegender Menge entstehende die in Chloroform löslichere ist. Die Chloroformlösung Beider wird durch absoluten Alkohol gefällt, und es scheiden sich voluminöse weisse oder gelbliche, auch röthlich gefärbte, feste Flocken der Substanzen aus. Dieselben konnten bisher nur in amorphem Zustand erhalten werden.

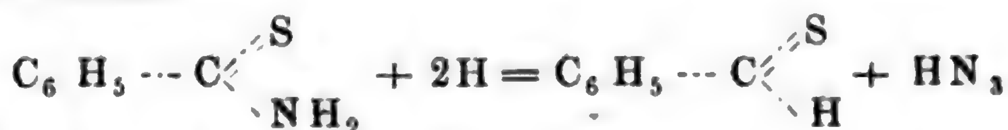
Das Hauptprodukt löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, sehr wenig oder gar nicht in Alkohol, Aether und Wasser. Es erweicht bei 85^0 zu einer teigigen Masse und ist auch bei 105^0 noch

---

[1]) Wegen des Näheren sei auf eine demnächst in Liebigs Annalen, Bd. 184, Heft 3 erscheinende ausführliche Abhandlung verwiesen.

nicht dünnflüssig. Eine nähere Untersuchung ergab, dass dasselbe keinen Stickstoff mehr enthielt, und dem Thialdehyd der Benzoësäure, $C_6H_5 - C\begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow H \end{smallmatrix}$, den H. Klinger[1]) im hiesigen Laboratorium einer eingehenden Untersuchung unterwirft, im Verhalten gegen Lösungsmittel und im Geruch (nach anhaftenden fremden Substanzen) sehr ähnlich war. In Folge dessen wurden mehrfache gemeinschaftliche Versuche zur Identificirung beider Substanzen unternommen. Acetylchlorid wirkt schon bei gelindem Erwärmen auf die concentrirte Lösung in Chloroform oder Benzol ein und erzeugt eine Substanz, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig und Benzol in schön weissen, dünnen, glänzenden Nadeln erhalten wird. Dieselben schmolzen bei 225—226°, resp. 224—225°, und erwiesen sich als identisch mit dem von Klinger auf eben demselben Wege dargestellten Produkt. Die Analyse ergab die auch von diesem gefundene Formel $n\left(C_6H_5 - C\begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow H \end{smallmatrix}\right)$ und bewies somit, dass die ursprüngliche amorphe Substanz identisch ist mit dem durch Einwirkung von H_2S auf Bittermandelöl entstehenden Benzothialdehyd, welcher durch Acetylchlorid in den polymeren Thialdehyd (Schmp. 225—226°), übergeführt wird. Auch Jod wirkt auf die Benzollösung des amorphen Thialdehyds unter Bildung weisser Nadeln ein, welche wahrscheinlich mit dem krystallisirten Thialdehyd identisch sind.

Das Benzothiamid ist mithin zum Theil nach folgender Gleichung reducirt worden:



$$C_6H_5 - C\begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix} + 2H = C_6H_5 - C\begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow H \end{smallmatrix} + HN_3$$

Bei dieser Reduction bleibt eine andere organische Substanz in der alkoholischen Lösung, welche aus Wasser in schönen, vollkommen farblosen Täfelchen anschiesst und bei 169—170° schmilzt. Dieselben enthalten Stickstoff und Schwefel und entsprechen möglicher Weise dem aus Phenylacetothiamid entstehenden Körper $C_{24}H_{27}NS_2$, werden also vielleicht die Formel $C_{21}H_{21}NS_2$ besitzen. Ihre Menge reichte nicht zu einer näheren Untersuchung aus. —

Es sei darauf hingewiesen, wie verschieden die Reduction der Thiamide je nach den obwaltenden Umständen verläuft. Während Zink und Salzsäure den Schwefel eliminiren und durch Wasserstoff ersetzen, löst Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung beim Benzothiamid allen Stickstoff heraus, ohne die Bindung des Schwefels zu lockern. Man hat so die Gleichungen:

---

[1]) Diese Berichte IX, 1898.

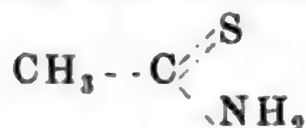
(I) $R - CS.NH_2 + 4H = R - CH_2.NH_2 + H_2S$ [N : C = 1 : 1], und
(II) $R - CS.NH_2 + 2H = R - CS.H + NH_3$ [S : C = 1 : 1]

Der von mir beim Phenylacetothiamid beobachtete Fall:
(III) $3R - CS.NH_2 + 8H = (R)_3 \equiv C_3H_6NS_2$ [S + N : C = 1 : 1],
sowie die eben erwähnte Bildung eines schwefel- und stickstoffhaltigen Körpers aus Benzonthiamid zeigte, dass auch Reactionen in mittlerer Richtung zwischen diesen zwei Extremen möglich sind, und lassen noch andere Zwischenglieder mit wechselndem Stickstoff und Schwefelgehalt als möglich erscheinen, deren Entstehen wahrscheinlich wäre, falls sie wegen ihrer Unlöslichkeit in der angewandten Reductionsflüssigkeit einer weiteren Reaction entzogen würden.

Auch eine weitere Reduction der entstandenen Produkte wird Interesse besitzen; bei (I) erhält man nach R. Wanstrat[1]) Kohlenwasserstoffe, während (II) Mercaptane voraussehen lässt.

Durch diese Mittheilung möchte ich mir die Verfolgung der angedeutenden Reactionen auf dem Gebiet der Thiamide, zu welchen ich auch die Thioharnstoffe rechne, reserviren.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass auch Thiamide der Fettsäuren durch Addition von H_2S zu den Nitrilen (in alkoholisch ammoniakalischer Lösung) gewonnen werden können. So erhält man aus Schwefelwasserstoff und Acetonitril das Acetothiamid,



welches in farblosen Tafeln oder Prismen von anscheinend monoklinem Habitus krystallisirt und bei 107½—108½° schmilzt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und bildet mit Mercurichlorid eine charakteristische, aus weissen Nadeln bestehende Verbindung, welche sich auch beim Vermischen sehr verdünnter Lösungen abscheidet.

---

11. C. Seuberlich: Einwirkung der Schwefelsäure auf ein Gemenge von Gallus- und Benzoësäure.

(Eingegangen am 7 Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

(Erste Mittheilung.)

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf hydroxylirte Benzoësäure wurden bereits 3 Anthrachinonderivate erhalten. So entsteht aus der Oxybenzoësäure das Anthraflavon, aus der Dioxybenzoësäure von Barth und Senhofer das Anthrachryson und aus der Gallussäure die Rufigallussäure. Endlich wurden selbst aus der Benzoë-

[1]) Diese Berichte VI, 332.

säure durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid geringe Mengen von Anthrachinon[1]) erhalten.

Es erschien mir nun von nicht geringem Interesse, zu untersuchen, in wie weit sich diese Reaction verallgemeinern und namentlich, ob sich das eine der beiden in diesen Fällen in Wirkung tretenden Moleküle durch Benzoësäure ersetzen lässt.

Dieses Letztere habe ich nun durch den Versuch, wenn auch einstweilen nur für die Gallussäure, vollkommen bestätigt gefunden.

Löst man ein Gemenge von Gallus- und Benzoësäure in concentrirter Schwefelsäure und erhitzt allmälig, so bildet sich ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14} H_8 O_5$, der sich wesentlich vom Purpurin unterscheidet und den ich, da er drei Hydroxyle in derselben Stellung, die sie im Pyrogallol einnehmen, enthält, Anthragallol nennen will. Zu seiner Darstellung verfährt man zweckmässig folgendermassen.

1 Theil Gallussäure und 2 Theile Benzoësäure werden in einen Kolben gebracht, mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen und mit eingesenktem Thermometer allmälig erhitzt. Die Einwirkung beginnt schon unter 70^0, doch lässt sich die Reaction bei dieser Temperatur nicht zu Ende führen. Nach circa achtstündigem Erhitzen, wobei man die Temperatur sehr allmälig bis auf 125^0 gesteigert hat, ist die Reaction beendet. Man lässt nun erkalten und giesst das Reactionsprodukt in viel kaltes Wasser, wodurch sich in reichlicher Menge lederfarbene Flocken ausscheiden, die wiederholt mit Wasser ausgekocht werden. Der noch feuchte Brei, welcher, wenn gut operirt wurde, fast nur Anthragallol und geringe Mengen Rufigallussäure enthält, wird nun so lange mit schwach angesäuertem Alkohol ausgekocht, als sich aus den Filtraten beim Erkalten noch Krystalle abscheiden. Diese geben nach 1 bis 2maligem Umkrystallisiren aus schwach mit Essigsäure angesäuertem Alkohol reines Anthragallol. Man erhält so bis gegen 40 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Anthragallol löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit braungelber Farbe, in Wasser Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur äusserst wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit caramelartiger Farbe und Wasser fällt es aus dieser Lösung wieder unverändert aus. Kalt gesättigte Alaunlösung löst das Anthragallol in der Siedhitze mit dunkelbrauner Farbe und beim Erkalten scheidet sich ein Theil in Verbindung mit Thonerde als dunkelbrauner Niederschlag aus. Kali- und Natronlauge, welche frei von Thonerde und Kalk sind, lösen es mit schön grüner Farbe, die bei ungehindertem Luftzutritt bald in gelbbraune übergeht. Bei Luftabschluss erleidet es aber

[1]) Jahresberichte der Chemie für 1874. 541.

selbst bei längerem Kochen keine Veränderung, und Säuren fällen dann wieder unverändertes Anthragallol aus. Concentrirtes wässeriges Ammoniak löst es in der Kälte anfangs mit schmutzig grünlich brauner Farbe, die aber bald, namentlich beim Erhitzen in blau übergeht. Säuren fällen aus dieser Lösung dunkelbraune Flocken, welche aus Alkohol in kleinen, schwach metallisch glänzenden Nadeln von fast schwarzer Farbe krystallisiren.

Bis auf 290° im Reagenzrohr erhitzt, sublimirt das Anthragallol in schön orangen Nadeln, ohne zu schmelzen. Noch höher erhitzt, schmilzt es unter Zersetzung, wobei aber immer noch der grösste Theil unzersetzt sublimirt.

Die Analyse des aus Alkohol krystallisirten Anthragallols ergab folgende Zahlen:

	Versuch.		Berechnet für $C_{14}H_8O_5$.
C	65.32	65.36	65.63
H	3.22	3.36	3.12

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Anthragallols mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat, so erhält man einen dunkel violettbraunen Niederschlag, welcher in Alkohol vollkommen unlöslich ist, und der über Schwefelsäure getrocknet, wahrscheinlich die der Formel $C_{14}H_5O_5$, Pb_2, $C_2H_3O_2$ entsprechende Zusammensetzung hat. Jedoch gaben die Analysen nur annähernde Zahlen.

Wird Anthragallol mit der 10fachen Menge Acetanhydrid 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, schliesslich der grösste Theil des Anhydrids abdestillirt, der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand mit Aether ausgezogen und dann der Rückstand aus heisser, Acetanhydrid enthaltender Essigsäure mehrmals umkrystallisirt, so erhält man das Triacetylderivat in hellgelb gefärbten Nadeln, die unscharf zwischen 171 bis 175° schmolzen.

Eine einmalige Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

	Versuch.	Berechnet für $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$	für $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_5$
C	62.41 pCt.	62.83 pCt.	63.53 pCt.
H	3.83 „	3.66 „	3.53 „

Da das Anthragallol in kalten Wasser so gut wie unlöslich ist, und die Verseifung des Triacetylderivates durch Kalilauge in der Hitze sehr leicht und glatt von Statten geht, so liess sich das zurückgewonnene Anthragallol leicht durch Fällen mit einer Säure bestimmen. Der Versuch, bei welchem die Verseifung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurde, ergab:

	Versuch.	Berechnet für $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$.
Anthragallol:	67.52 pCt.	67.02 pCt.

Das Triacetylanthragallol wird von kalter, sehr verdünnter Kalilauge nicht gelöst. Beim Kochen mit einer nur wenig Wasser haltenden Essigsäure geht es aber in minder acetylirte Produkte über, die gleichfalls in Nadeln krystallisiren. Diese haben aber eine dunklere gelbe Farbe, als das Triacetylanthragallol und lösen sich mit rother Farbe in verdünnter kalter Kalilauge. Beim Kochen geht diese Farbe rasch in Grün über.

Die ersten Versuche aus dem Anthragallol durch Einwirkung von Salpetersäure Phtalsäure zu erhalten, scheiterten vollständig, doch erhielt ich nach folgenden Verfahren eine ziemlich befriedigende Ausbeute.

5 Gr. Anthragallol wurden in Schwefelsäure gelöst, diese Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, und die ausgeschiedenen schön orangen Flocken mit Wasser vollständig ausgewaschen. Der noch feuchte Brei wurde nun in 400 Cc. Wasser vertheilt, ein Gemisch von 50 Cc. Salpetersäure und 200 Cc. Wasser zugesetzt, und im Wasserbade erwärmt. Ungefähr bei 80° beginnt eine lebhafte Gasentwicklung und das Anthragallol löst sich bald zu einer gelben Flüssigkeit. Nachdem sich fast alles gelöst und die Gasentwickelung aufgehört hatte, wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation abgedampft. Beim Erkalten schieden sich in reichlicher Menge hellbraune, krystallinische Massen aus. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst, dann Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, filtrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle wurden im Oelbade bei einer 180° C. nicht übersteigenden Temperatur sublimirt. Es sublimirten schöne, kaum gefärbte Nadeln, welche noch ein zweites Mal sublimirt wurden und nun blendend weiss erschienen. Ich erhielt so ungefähr 0.6 Gr. Phtalsäureanhydrid.

Ein Theil dieser Substanz wurde direct analysirt und ich erhielt in einer einmaligen Analyse folgende Zahlen:

	Versuch.	Berechnet für $C_8H_4O_3$.
C	63.86	64.87
H	2.72	2.70

Der andere Theil wurde in siedendem Wasser gelöst und aus den beim Erkalten erhaltenen Krystallen, die bei 178 bis 179° schmelzen, das Silbersalz dargestellt. Die Analyse dieses Salzes ergab:

	Versuch.	Berechnet für $C_8H_4A_2O_4$.
Ag	56.57 pCt.	56.84 pCt.

Schliesslich versuchte ich noch auf einem anderen Wege Anthragallol zu erhalten, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid, und erhielt entgegen

der Angabe von Ad. Baeyer[1]) sofort eine recht befriedigende Ausbeute, nämlich etwas über 30 pCt. der von der Theorie geforderten Mengen an reinem Anthragallol.

Ich verfuhr hierbei folgendermassen.

Ein Gemenge von 1 Theil Pyrogallol und 2 Theilen Phtalsäureanhydrid wurden mit 50 Theilen Schwefelsäure übergossen. Die anfänglich hellgelbe Lösung nimmt schon in der Kälte ungemein rasch eine dunkelbraungelbe Farbe an, die beim sehr langsam gesteigerten Erhitzen erst in's Grünliche, dann aber bei 130^0 wieder in ein dunkles Gelbbraun übergeht. Von nun an färbte sich die Flüssigkeit immer intensiver, bis schliesslich bei 160^0 sich dunkele, körnige Massen ausschieden. Das Reactionsprodukt wurde nun in viel kaltes Wasser gegossen, wodurch sich in reichlicher Menge dunkel grünliche Flocken ausschieden, die mehrmals mit Wasser ausgekocht, dann in Wasser vertheilt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt wurden. Es blieben hierbei fast schwarze Flocken im Wasser vertheilt, während die klar darüberstehende, gelbgefärbte Aetherschicht nach dem Abdestilliren des Aethers einen Rückstand hinterliess, welcher aus Alkohol umkrystallisirt, vollkommen reines Anthragallol ergab.

Hiernach ist das Anthragallol unzweifelhaft als ein trihydroxylirtes Anthrachinon anzusehen, ob aber dieses zu Grunde liegende Anthrachinon identisch mit den gewöhnlichen, oder aber nur isomer damit ist, ist noch nicht entschieden.

Diese Frage aber lässt sich durch Untersuchung der aus dem Anthragallol erhaltenen Reductionsprodukte beantworten. Wäre das Anthragallol in der That ein Derivat des gewöhnlichen Anthrachinons, so würde man möglicher Weise auf eines der 3 bekannten Dioxyanthrachinone, das Alizarin, Chinizarin oder Purpuroxanthin stossen, oder aber wenn die Reduction weiter ginge, so müsste ein Oxyanthrachinon oder Anthrachinon selbst erhalten werden.

In der That erhielt ich durch Zusammenbringen von in Wasser vertheiltem Anthragallol mit flüssigem Natriumamalgam bald eine schön violett gefärbte Lösung. Wird diese durch Alaunlösung partiel gefällt, der ausgeschiedene Lack durch Salzsäure zersetzt und das Unlösliche durch Sublimation gereinigt, so erhält man einen Körper, welcher sich in allen wesentlichen Reactionen nicht vom Alizarin unterscheiden lässt. Namentlich giebt er, mit Schwefelsäure und Braunstein erwärmt, einen Körper, welcher sich in Alaunlösung mit rosenrother Farbe und schön grünlicher Fluorescenz löst, demnach also wohl Purpurin ist.

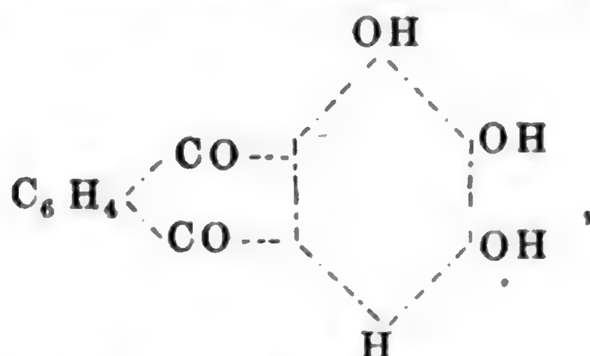
Leider bin ich augenblicklich noch nicht in der Lage, hierfür analytische Belege anführen und das Studium dieser Reductionspro-

---

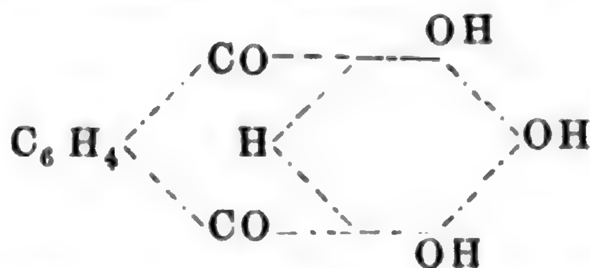
[1]) Jahresberichte der Chemie für 1874. 542.

dukte infolge einer Veränderung meiner Stellung weiter fortsetzen zu können. Hoffe aber in nicht allzu langer Zeit über die erhaltenen Resultate der Gesellschaft Mittheilung machen zu können.

Für heute möchte ich nur noch bemerken, dass falls es sich zeigen sollte, dass ich, wie nach O. Wiedmann[1]), welcher aus der Rufigallussäure Alizarin erhielt, zu erwarten ist, in der That Alizarin in Händen hatte, so müsste dem Anthragallol die Formel



oder im Falle die zwei CO-Gruppen im hydroxylirten Benzolkern die 1.3 Stellung einnehmen, die Formel



zugeschrieben werden, da aus dem Alizarin der Theorie nach nur 2 Trioxyanthrachinone, welche alle drei Hydroxyle in einem Benzolkern enthalten, entstehen können. Da nun das eine, das Purpurin sie, wie Ad. Baeyer[2]) gezeigt hat, in der 1.2.4 Stellung enthält, so bleibt für das Anthragallol und folgerichtig auch für das Pyrogallol und die Gallussäure nur die 1.2.3 Stellung.

Iwanowo-Wosnessensk, Gouvernement Wladimir,

den $\frac{\text{23. December 1876.}}{\text{4. Januar 1877.}}$

---

12. A. Ladenburg und O. Struve: Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs.

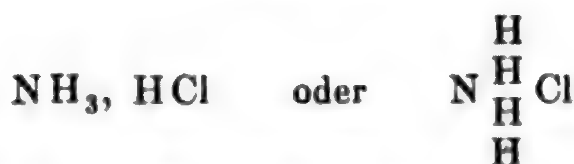
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Fast ebenso alt wie der Begriff der Valenz sind die Streitfragen über denselben. Namentlich sind die Gegensätze stärker und stärker hervorgetreten, seit durch Kekulé einerseits und Couper andererseits

[1]) Chemisches Centralblatt 1876. 116.
[2]) Diese Berichte VIII, 152.

die Valenz des Kohlenstoffs zur Grundlage theoretischer Speculationen in der organischen Chemie gewählt wurde. Doch ist hier nicht der Ort auf diese schon historisch gewordenen Discussionen einzugehen. Charakteristisch für dieselben ist, dass die hervorragendsten Theoretiker sich als Anhänger der constanten Valenz erklärt haben, während bei der weitaus grössten Zahl von Lehrbüchern und experimentellen Untersuchungen die wechselnde Valenz als Grundlage dient. Dies zeigt schon, dass wenigstens einstweilen ein logisch einfaches und klares theoretisches System nur von der Ansicht einer constanten Valenz ausgehen kann, während andererseits auch wieder dadurch illustirt wird, wie schwierig die Durchführung einer solchen Ansicht ist, wieviel vortheilhafter der Mannichfaltigkeit von Thatsachen gegenüber eine Grundanschauung ist, wie die von der wechselnden Valenz.

Charakteristisch für die Streitfrage ist weiter, dass sie schliesslich immer in der Verschiedenheit der Auffassung des Salmiaks ihren Ausdruck finden kann und dass daher die Entscheidung darüber, ob der Salmiak



$$NH_3, HCl \quad \text{oder} \quad N\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}Cl$$

ist, gleichzeitig die ganze Frage lösen würde.

Neuerdings haben nun V. Meyer und Lecco geglaubt beweisen zu können, dass nur die letztere Annahme, d. h. die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs möglich sei, indem sie aus einer Reihe von Versuchen auf die Identität von Dimethyldiäthylammoniumjodür (aus Dimethylamin und Jodäthyl) und Diäthyldimethylammoniumjodür (aus Diäthylamin und Jodmethyl) schlossen. Lossen hat gegen diese Consequenzen eine Reihe von Bedenken geltend gemacht und ist zu der Ansicht gelangt, dass die gefundenen Thatsachen nicht hinreichen, die Identität der oben genannten Verbindungen zu begründen. Er hat auch die Möglichkeit hervorgehoben, dass in Folge einer Atomwanderung im Molekül beiden Körpern dieselbe Constitution zukomme. Dann aber würde ihre Identität natürlich ohne Einfluss auf die Lösung der theoretischen Streitfrage bleiben.

Schon vor dem Erscheinen der Lossen'schen Abhandlung waren wir mit einer Prüfung der von Meyer und Lecco angegebenen Thatsachen beschäftigt. Es waren zum Theil Bedenken ähnlicher Art, wie sie von Lossen ausgesprochen sind, welche uns dazu führten. Zumeist aber waren es die folgenden Betrachtungen, welche uns zu einer eingehenden experimentellen Prüfung der Frage veranlassten.

Sind wirklich die 2 Verbindungen

$$N(CH_3)_2\,C_2H_5\,C_2H_5\,J$$

und

$$N(C_2H_5)_2\,CH_3\,CH_3\,J$$

identisch, so folgt daraus nicht nur die Unhaltbarkeit der Ansicht, wonach Salmiak eine molekulare Verbindung von NH_3 und Salzsäure ist, sondern der viel weitergehende Schluss der Gleichwerthigkeit der 4 H-Atome des Salmiaks ist berechtigt. Ein solcher Schluss schien uns aber mit bekannten Thatsachen in Widerspruch zu stehen, mit denjenigen Thatsachen nämlich, welche überhaupt die Möglichkeit der Anschauung der bimolekularen Natur des Salmiaks zulassen. Wenn es auch hier nicht unsere Aufgabe sein kann, alle die dafür schon geltend gemachten Gründe anzuführen, so dürfen wir doch z. B. daran erinnern, dass dahin die Zersetzbarkeit aller dem Salmiaktypus zugehörenden Verbindungen bei dem Uebergang in Dampfform zu rechnen ist, ferner die Schwierigkeit oder Unmöglichkeit der Bildung solcher Körper aus Amiden mit 1 oder mehreren Säureradikalen u. s. w.[1]) Wohl konnten wir uns die Frage vorlegen, ob nicht durch derartige Thatsachen bereits eine Verschiedenheit in dem Verhalten des 4ten Wasserstoffs den 3 anderen gegenüber documentirt sei, womit die Ansicht der Gleichwerthigkeit dieser 4 H-Atome in logischem Widerspruch steht.

Drei Reihen von Versuchen sind zunächst in Angriff genommen worden.

Erstens eine Wiederholung der von Meyer und Lecco veröffentlichten Angaben mit besonderer Rücksichtnahme auf die durch Destillation von Chloriden mit verschiedenen Radikalen entstehenden Basen.

Zweitens die Gewinnung eines Neurins aus Oxäthenamin $C_2H_4(OH)NH_2$ durch Behandlung mit Jodmethyl und

Drittens die Vergleichung der Ammoniumverbindungen, welche einerseits aus Triäthylamin und Benzylchlorid und andererseits aus Benzylamin durch Behandlung mit Jodäthyl entstehen können.

Wir begnügen uns damit heute der Gesellschaft einige Thatsachen der letzten Versuchsreihe vorzulegen, indem wir uns vorbehalten, diese später zu ergänzen und dann auch unsere Resultate der beiden anderen Versuchsreihen mitzutheilen.

I. Triäthylamin verbindet sich direct mit Benzylchlorid, wenn beide Körper einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt werden. Es entsteht eine weisse, krystallinische Masse, die in Wasser löslich ist und daraus beim Eindampfen auf dem Wasserbade schliesslich wieder krystallisirt erhalten wird. Versetzt man die wässerige Lösung mit Platinchlorid, so krystallisirt entweder sofort oder beim Verdunsten ein sehr schönes Platindoppelsalz, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, aus heissem Wasser umkrystallisirt der

[1]) Auf die von Lossen kürzlich mitgetheilten Thatsachen, wonach schon die 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks ungleichwerthig erscheinen, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Formel $(N(C_2H_5)_3C_7H_7Cl)_2PtCl_4$ entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Wird das Triäthylbenzylammoniumchlorid der trockenen Destillation unterworfen, so spaltet es sich ganz glatt in Benzylchlorid, das an seinem Siedepunkte, seinem Gewichte erkannt und in Triäthylamin, dessen Auftreten durch Darstellung und Analyse seines Platindoppelsalzes charakterisirt wurde.

Durch Behandlung mit Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure lässt sich leicht eine Lösung von Triäthylbenzylammoniumjodid darstellen. Wird dieselbe auf dem Wasserbade eingedampft, so macht sich alsbald der intensiv stechende, die Schleimhäute und Augen angreifende Geruch des Benzyljodids bemerkbar, der bei weiterer Concentration stärker und stärker wird. Gleichzeitig scheiden sich kleine Mengen eines braunen Oels ab. Unterbricht man das Erhitzen und verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, so hinterbleiben farblose Krystalle von Triäthylbenzylammoniumjodid und schwarze glänzende Prismen eines Perjodids, von dem weiter unten noch die Rede sein wird.

Die erstgenannte Verbindung ist ausserordentlich leicht zersetzbar. Wird die mit Jodwasserstoff angesäuerte Lösung auf dem Wasserbade verdampft oder der Destillation unterworfen, so entweicht resp. destillirt Benzyljodid und es bildet sich jodwasserstoffsaures Triäthylamin. Unterbricht man die Destillation, übersättigt mit Kali und destillirt von neuem, so geht nun mit den Wasserdämpfen Triäthylamin und kein Benzyljodid mehr über. Hieraus ergiebt sich, dass schon unter 100° folgende Zersetzung vor sich geht:

$$N(C_2H_5)_3C_7H_7J + HJ = N(C_2H_5)_3HJ + C_7H_7J.$$

Neben dieser Zersetzung erfolgt aber beim Erwärmen oder bei längerem Stehen mit Jodwasserstoff noch eine andere, welche zur Bildung von Triäthylbenzylammoniumtrijodid führt, dessen Auftreten oben schon erwähnt wurde. Offenbar wird unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft die Jodwasserstoffsäure zerlegt und so die Bildung kleiner Mengen von Perjodid ermöglicht. Viel leichter und in beliebiger Menge lässt sich dasselbe darstellen, wenn man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von Triäthylbenzylammoniumjodid eine alkoholische Jodlösung hinzufügt. Nach wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der mit wenig Alkohol gewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Es werden dann prachtvolle schwarzblaue, metallisch glänzende Prismen erhalten, die bei 87° ohne Zersetzung schmelzen und deren Analyse zur Formel $N(C_2H_5)_3C_7H_7J_3$ führte.

II. Das Benzylamin wurde aus Benzylbromid und cyansaurem Silber dargestellt (die Methode von Letts und Strakosch ergab nur sehr geringe Ausbeute). Die Eigenschaften desselben wurden mit den

früheren Angaben übereinstimmend gefunden. Dasselbe wurde mit Jodäthyl mehrere Stunden auf 130⁰ erhitzt. Man erhält neben überschüssigem Jodäthyl ein krystallinisches Produkt, welches aus einem Gemenge von mindestens 3 Körpern besteht: Benzyltriäthylammoniumjodid neben den jodwasserstoffsauren Salzen von Benzyldiäthylamin und Benzyläthylamin (wahrscheinlich auch Benzylamin). Zur Trennung wurde die Masse mit wässerigem Kali destillirt, bis das Destillat Lakmuspapier nicht mehr bläute. Dabei geht neben einer wässerigen Flüssigkeit ein Oel über, das getrennt und rectificirt wurde. Es siedete fast constant bei 209⁰ und erwies sich durch die Analyse als reines Benzyldiäthylamin $NC_7H_7(C_2H_5)_2$. — Die wässerige Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne eingedampft und mit Kali destillirt. Es wurde dabei neben wenig Wasser ein Oel erhalten, dessen Siedepunkt zwischen 190⁰ und 200⁰ liegt, also wahrscheinlich der Hauptmasse nach aus Benzyläthylamin besteht, welches im Zustande der Reinheit zu erhalten uns aber bisher nicht gelang.

Der alkalische Rückstand der Destillation wurde mit Jodwasserstoff übersättigt und eingedampft. Die zurückbleibende Masse wurde zur Trennung von Jodkalium mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung wieder eingedampft und abermals mit absolutem Alkohol behandelt. Doch konnte so kein von Jodkalium freies Produkt erhalten werden. Dasselbe wurde deshalb durch Silberoxyd und Salzsäure in ein Chlorid verwandelt und dieses von dem gebildeten Chlorkalium durch absoluten Alkohol getrennt. Das so erhaltene Chlorid wurde in ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz verwandelt, dessen Menge zur Analyse allerdings nicht ausreichte, welches wir aber doch glauben als $(NC_7H_7(C_2H_5)_3Cl)_2PtCl_4$ ansprechen zu dürfen, weil es beim Erhitzen den Geruch der Benzylverbindungen zeigt und doch seiner Gewinnung nach einer Ammoniumbase entsprechen muss. Einen sicheren Nachweis für die Entstehung des Benzyltriäthylammoniumjodürs bei Einwirkung von Jodäthyl auf Benzylamin haben wir dadurch gewonnen, dass wir den Rückstand nach der Destillation mit Kali mit Jodwasserstoffsäure übersättigten und dann mit einer alkoholischen Jodlösung versetzten, wobei sich ein braunes Oel ausscheidet, das alsbald krystallinisch erstarrt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt die grösste Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen Triäthylbenzylammoniumtrijodid zeigt. Es besitzt auch denselben Schmelzpunkt und wie durch die Analyse nachgewiesen wurde, dieselbe Zusammensetzung: $NC_7H_7(C_2H_5)_3J_3$.

Schon oben wurde erwähnt, dass wir die jodwasserstoffsaure Lösung von Benzyltriäthylammoniumjodid wiederholt zur Trockne brachten, dabei haben wir im Gegensatz zu den bei dem Triäthylbenzylammoniumjodür beobachteten Erscheinungen niemals auch nur eine Spur von Benzyljodidgeruch bemerkt. Wenn dies auch eine wesentliche Ver-

schiedenheit im Verhalten gegenüber der gleichzusammengesetzten in erster Linie erwähnten Verbindung bekundete, so glaubten wir doch daraufhin keine weitergehenden Schlüsse bauen zu dürfen, weil die Mengen des nach der letzten Methode gewonnenen Körpers ziemlich gering waren und dadurch möglicherweise ein Irrthum veranlasst werden konnte.

In dem oben beschriebenen Benzyldiäthylamin aber hatten wir einen Ausgangspunkt, der leicht zur Darstellung grösserer Mengen von Benzyltriäthylammoniumjodür benutzt werden konnte. In der That liefert dieser Körper beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 135° ziemlich glatt das Jodür der Ammoniumbase. Allerdings wollen wir gleich hier erwähnen, dass beim Oeffnen des Rohrs der Geruch von Benzyljodid deutlich zu bemerken war und wir müssen daher annehmen, dass entweder kleine Mengen von Benzyltriäthylammoniumjodür sich bei 135° in Benzyljodid und Triäthylamin zerlegt haben, oder dass die Zersetzung unter dem Einfluss des überschüssigen Jodäthyls vor sich geht nach der Gleichung:

$$N C_7 H_7 (C_2 H_5)_3 J + C_2 H_5 J = N (C_2 H_5)_4 J + C_7 H_7 J.$$

Wir haben Ursache, der letzteren Ansicht den Vorzug zu geben, definitive Beweise dafür haben wir aber noch nicht in Händen. Wie dem nun sei, das Hauptprodukt der Reaction ist Benzyltriäthylammoniumjodür, welches man leicht rein erhält, wenn man den krystallinischen Inhalt des Rohrs in Wasser löst, von dem Oel (Jodäthyl und Jodbenzyl) filtrirt und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft, bis kein Geruch nach Benzyljodid mehr bemerkbar ist. Solche Lösungen, mit alkoholischem Jod versetzt, geben reichliche Niederschläge von Benzyltriäthylammoniumtrijodid, welches in allen seinen Eigenschaften, namentlich auch in der Zusammensetzung identisch ist mit dem oben beschriebenen.

Werden wässerige Lösungen von Benzyltriäthylammoniumjodür mit Jodwasserstoffsäure versetzt und auf dem Wasserbade verdampft, so entweicht k e i n Benzyljodid, selbst wenn man bis zur Trockne verdunstet. Auch wenn man Lösungen von Benzyltriäthylammoniumjodid mit verdünnter Jodwasserstoffsäure der Destillation unterwirft, tritt keine Zersetzung ein.

Hierdurch ist ein prägnanter Unterschied im Verhalten des Benzyltriäthylammoniumjodürs gegenüber dem von Triäthylbenzylammoniumjodür constatirt und dadurch also die Isomerie der 2 Verbindungen

$$N (C_2 H_5)_3 C_7 H_7 J \quad \text{und} \quad N C_7 H_7 (C_2 H_5)_2 C_2 H_5 J$$

nachgewiesen. Folglich auch die Unrichtigkeit der von Meyer und Lecco gezogenen Schlüsse dargethan.

Wir haben uns übrigens mit diesen Thatsachen nicht begnügt, sondern haben ein genaues vergleichendes Studium beider Verbindungsreihen begonnen. Dabei hat sich ergeben, dass die entsprechenden

Körper im Allgemeinen grosse Aehnlichkeiten zeigen, dass aber auch in bestimmten Fällen Unterschiede constatirt werden können. So liegen z. B. die Schmelzpunkte beider Perjodide ziemlich genau bei 87° und haben beide dasselbe charakteristische Aussehen. Auch die Pikrate der Basen scheinen grosse Aehnlichkeit zu besitzen: man erhält sie meist zunächst als Oele, die bald krystallinisch erstarren und aus heissem Wasser umkrystallisirt in hübschen gelben Nadeln gewonnen werden, die unter 100° schmelzen. Bei den Platindoppelsalzen haben wir dagegen ein bemerkenswerthes Verhalten beobachtet, von dem hier noch kurz die Rede sein soll.

Das Platindoppelsalz von Triäthylbenzylammoniumchlorid krystallisirt in Prismen, zum Theil zu Büscheln vereinigt, die aus heissem Wasser in sehr schönen Krystallen mit deutlichen Flächen, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend, gewonnen werden. Die entsprechende Verbindung aus Benzylamin dargestellt bildet zunächst kleine Tafeln, wie es scheint, dem rhombischen System angehörig. Beobachtet man dieselben einige Zeit unter dem Mikroskop, so bemerkt man, wie diese Tafeln sich in die Länge ziehen, wie dieselben sich in bestimmter Weise anordnen u. s. w. Nach einiger Zeit sind die Tafeln verschwunden und das Präparat hat etwa das Aussehen eines mikroskopischen Präparats von Triäthylbenzylammoniumplatinchlorid, namentlich ist dies der Fall, wenn die direct gewonnenen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Man erhält dann Prismen, an denen man dieselben Flächen unterscheiden kann, welche bei dem Triäthylbenzylammoniumplatinchlorid gefunden werden. Wir glauben diese Veränderung der Krystalle dahin deuten zu dürfen, dass das zunächst entstehende Benzyltriäthylammoniumplatinchlorid sich in das metamere Triäthylbenzylammoniumplatinchlorid verwandelt, d. h. es würde nach dieser allerdings noch unbewiesenen Hypothese der Vorgang in einem Austausch der Gruppen C_2H_5 und C_7H_7 bestehen, der sich bei gewöhnlicher Temperatur vollzöge. Die Erscheinung würde dann ein besonderes Interesse beanspruchen dürfen.

---

13. A. Ladenburg: Zur Constitution des Oxythymochinons.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Veranlassung zu dieser Notiz ist ein kleines Versehen, das ich kürzlich begangen habe und das ich hier rectificiren möchte. In meiner „Theorie der aromatischen Verbindungen“ habe ich angegeben, dass mein Assistent Dr. Engelbrecht die Versuche von Carstanjen über Oxythymochinon wiederholt und ihre Richtigkeit constatirt habe. Ich habe jedoch vergessen dabei zu bemerken, dass der Schmelzpunkt des Oxythymochinons sowohl aus Bromthymochinon als auch aus

Diamidothymol bei 173—174° gefunden wurde und nicht bei 187°, wie in der Abhandlung von Carstanjen steht. Ich glaube diese letztere Angabe auf einen Druck- oder Schreibfehler zurückführen zu dürfen, der für die von mir benutzten Schlüsse jener Arbeit ohne jede Bedeutung ist, den ich jedoch hiermit verbessern will, um nicht Liebermann neuen Stoff zu Controversen zu liefern.

Was dessen im letzten Heft dieser Berichte erschienenen Angriff betrifft, so behalte ich mir eine experimentelle Widerlegung vor und will hier nur auf einige Incorrectheiten der Darlegung aufmerksam machen.

Ich habe den Beweis des Satzes, wonach im Benzol 2 symmetrische Wasserstoffatompaare vorkommen auf 2 von einander unabhängigen Wegen geführt. Liebermann beschäftigt sich nur mit dem einen, und es ist also unrichtig, dass der Beweis hinfällig wird, selbst wenn gezeigt werden könnte, dass der einen Beweisführung eine nicht strenge Anschauung zu Grunde liegt. Ich möchte weiter hier bemerken, dass Liebermann sowohl den Sinn und Wortlaut jenes Satzes, als auch den Beweis desselben nicht correct wiedergiebt und dass ich in dieser Beziehung auf meine Darstellung verweise.

Dass diese Bemerkung zutreffend ist, ergiebt sich aus dem in Liebermann's Notiz enthaltenden Widerspruch. Dort wird angegeben, dass mein Beweis unrichtig würde, wenn es gelänge, ein mit Binitrothymol im Zusammenhang stehendes Amidothymol darzustellen und dasselbe in Thymochinon umzuwandeln. Dieser Versuch aber entscheidet nach der von Liebermann gegebenen Darlegung meines Beweises gar nichts: Dort (S. 1781) ist für Dinitrothymol die Formel

$$C_6 \quad \overset{a}{CH_3} \quad \overset{b}{C_3H_7} \quad \overset{c}{OH} \quad \overset{d}{NO_2} \quad \overset{e}{NO_2} \quad \overset{f}{H}$$

angenommen. Ein damit im Zusammenhang stehendes Amidothymol könnte die Formel haben

$$C_6 \quad \overset{a}{CH_3} \quad \overset{b}{C_3H_7} \quad \overset{c}{OH} \quad \overset{d}{NH_2} \quad \overset{e}{H} \quad \overset{f}{H}$$

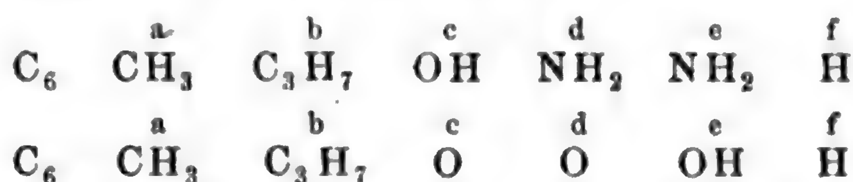
und würde Thymochinon von der Formel

$$C_6 \quad \overset{a}{CH_3} \quad \overset{b}{C_3H_7} \quad \overset{c}{O} \quad \overset{d}{O} \quad \overset{e}{H} \quad \overset{f}{H}$$

liefern, identisch mit der von Liebermann für Thymochinon aus Thymol gegebenen Formel.

Wenn Liebermann glaubt, den Uebergang von Diamidothymol in Oxythymochinon dahin auffassen zu dürfen, dass dabei die OH-Gruppe des Thymols einen der 2 Chinonsauerstoffe liefere, während eine neue OH-Gruppe für einen der 2 Amidoreste eintrete, so lässt sich die Möglichkeit einer solchen Ansicht a priori nicht in Abrede stellen. Es frägt sich nur, wie gross die Wahrscheinlichkeit derselben ist.

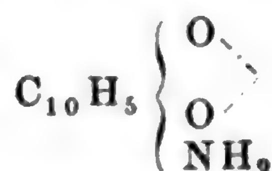
Mir erscheint nun Liebermann's Ansicht sehr unwahrscheinlich und zwar aus verschiedenen Gründen, von denen ich nur einige hier angeben will. Schreibt man die Formeln für Diamydothymol und Oxythymochinon mit Liebermann:



$$\begin{array}{ccccccc} & a & b & c & d & e & f \\ C_6 & CH_3 & C_3H_7 & OH & NH_2 & NH_2 & H \\ & a & b & c & d & e & f \\ C_6 & CH_3 & C_3H_7 & O & O & OH & H \end{array}$$

so gelangt man zu der Ansicht, dass beim Kochen mit Eisenchlorid eine OH-Gruppe ihres H-Atoms beraubt, während gleichzeitig eine andere OH-Gruppe in dasselbe Molekül eingeführt wird. Ich glaube nicht, dass bisher jemals eine solche oder ähnliche Ansicht aufgestellt worden wäre. Sie erscheint vorläufig kaum annehmbar.

Liebermann stützt seinen Angriff auf Resultate, welche er bei seinen Untersuchungen der Naphtalinderivate gewonnen hat. Dabei muss er selbst zugeben, dass diese zum Theil auf unbewiesenen Hypothesen beruhen. Zu welch' unwahrscheinlichen Folgerungen er auch hier geführt wird, zeigt die von ihm adoptirte Formel für das Oximidonaphtol



$$C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \\ NH_2 \end{array} \right.$$

wonach dasselbe als Amidoverbindung erscheint, was mit der Löslichkeit in Kalilauge und Fällbarkeit durch Salzsäure im Widerspruch steht.

Trotz alledem schien es mir nicht überflüssig, die Richtigkeit meiner Auffassung experimentell festzustellen. Leider kann ich aber heute noch kein Resultat mittheilen, da ich auf unerwartete Schwierigkeiten stiess. Ich würde deshalb auch vorerst geschwiegen haben, wenn nicht der im Eingang erwähnte Grund mich zur Veröffentlichung dieser Notiz geführt hätte. Meine Versuche, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Engelbrecht ausführe, bezwecken übrigens, aus dem Dinitrothymoläthyläther den Aether des Oxythymochinons zu erhalten, wodurch meine Ansicht direct bewiesen wäre. Man hat

Dinitrothymoläther	C_6	CH_3	C_3H_7	OC_2H_5	NO_2	NO_2	H
Aethoxythymochinon	C_6	CH_3	C_3H_7	OC_2H_5	O	O	H

Sollten wir hierbei scheitern, so wollen wir versuchen aus dem dem Dinitrothymol entsprechenden Chlorid Chlorthymochinon zu gewinnen, was ebenso beweisend wäre.

14. B. Zöller: Kaliumxanthogenat als Conservirungsmittel.

(Aus einem Briefe an Hrn. A. W. Hofmann.)

Die Wirksamkeit des Kaliumxanthogenates wird sicherlich von keinem der bekannten Conservirungsmittel übertroffen. Eine geringe Menge des Salzes menschlichem Harne zugefügt, schützt denselben nun seit Jahresfrist vor Fäulniss und Verschimmelung. Ebenso klärten sich Pflanzensäfte durch einen kleinern Zusatz des Xanthogenates vollkommen, und trotzdem sie nun schon acht Monate verschlossen und unverschlossen aufbewahrt sind, blieben sie doch ohne alle Schimmelbildung und Zersetzung. Dabei nehmen die Pflanzensäfte keinen Geschmack an und können ohne Schaden genossen werden.

Mein Assistent, Hr. Dr. Grote, versetzte Anfangs October Traubenmost mit Kaliumxanthogenat und heute noch, nach beinahe drei Monaten, besitzt dieser Most den Wohlgeschmack und die Süsse des frischen. Auch genossen zahlreiche Personen erhebliche Quantitäten von dem conservirten Getränke ohne jegliche Beschwerden. Ich bin nicht zweifelhaft darüber, dass das Kaliumxanthogenat wegen seiner Billigkeit, leichten Anwendung und Unschädlichkeit, der geringen Menge, welche man zum Conserviren bedarf u. s. w. sich in jeder Haushaltung einbürgern wird. Ebenso dürfte die Medicin das jede Fäulniss und Schimmelbildung verhindernde Xanthogenat innerlich und äusserlich anwenden; um etwaige Wirkungen des Kaliums zu eliminiren, könnte man ja für medicinische Zwecke das Natriumxanthogenat wählen.

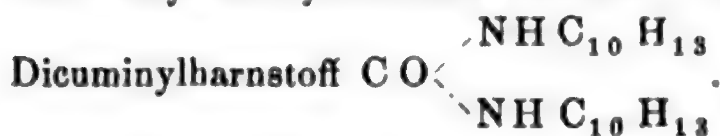
---

15. Alfred Raab: Ueber einige Derivate des Cuminaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ. Lab. CCCVII.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft eine Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand gemacht, die ich etwas vervollständigen möchte.

Wie daselbst angeführt, war mir die Darstellung des reinen Cuminylcyanats nicht gelungen, doch wurde dessen Existenz durch Harnstoffbildung bei der Einwirkung von Ammoniak und substituirtem Ammoniak auf dasselbe erwiesen und so der Cuminylharnstoff und der Phenylcuminylharnstoff erhalten. In ähnlicher Weise entsteht der



Dicuminylharnstoff $CO\left\langle\begin{matrix}NH\,C_{10}\,H_{13}\\NH\,C_{10}\,H_{13}\end{matrix}\right.$.

Cuminylamin in Berührung mit dem Cyanate verbinden sich unter Erwärmen zu einem krystallinischen Körper, der aus Alkohol umkry-

[1]) Diese Berichte VIII, 1148.

stallisirt kleine Nadeln bildet, die bei 122° schmelzen. Die Analyse lieferte die der Formel $C_{21} H_{28} N_2 O$ entsprechenden Zahlen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	77.77 pCt.	77.93 pCt.
H	8.64 -	9.11 -
N	8.64 -	8.75 -
O	4.94 -	—

Durch Behandlung des Cuminylamins mit Schwefelkohlenstoff wurde das cuminylsulfocarbaminsaure Cuminylamin erhalten, das jedoch leicht unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff theilweise in Dicuminylsulfoharnstoff übergeht, daher die Analyse keine stimmenden Zahlen geben konnte.

Zur Darstellung des Cuminylsenföls wurde nach der bekannten Hofmann'schen Reaction die krystallinische Verbindung von Schwefelkohlenstoff und Amin mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid in wässriger Lösung versetzt, und das gebildete Senföl mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Cuminylsenföl bildet eine farblose Flüssigkeit von nur schwachem, doch deutlichen Senfölgeruch, der besonders bei gelindem Erwärmen hervortritt. Dasselbe beginnt bei 245° C. zu sieden, doch steigt das Thermometer bis 270° C. in dem als Zersetzungsprodukte Schwefelwasserstoff, Rhodanwasserstoff und Blausäure auftreten. Die Analyse des Senföls selbst gab keine genauen Zahlen, doch wurde dasselbe unzweifelhaft durch die Darstellung des Sulfoharnstoffs indentificirt. In Berührung mit Ammoniak bildet das Cuminylsenföl erst nach längerer Zeit das in Nadeln krystallisirende Thiosinamin, während mit Cuminylamin sofort der Dicuminylsulfoharnstoff $CS\begin{cases} NH\,C_{10}H_{13} \\ NH\,C_{10}H_{13} \end{cases}$ entsteht. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wurde derselbe in weissen, atlasglänzenden Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 128° C. lag. Die Analyse ergab die entsprechenden Werthe.

	Berechnet.	Gefunden.
C	74.12 pCt.	74.06 pCt.
H	8.23 -	8.31 -
N	8.23 -	8.50 -
S	9.41 -	9.28 -

Derselbe Dicuminylsulfoharnstoff wurde auch aus dem Cuminylsulfocarbaminsaurem Cuminylamin erhalten als dieses in alkoholischer Lösung so lange in einem Kölbchen mit Rückflusskühlung gekocht wurde, bis kein Entweichen von Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen werden konnte.

Wie schon früher berichtet, erhielt ich durch Behandlung des Cuminaldehyds mit nascirendem Wasserstoff einen krystallinischen Körper

und vermuthete, dass es die dem Hydrobenzoïn entsprechende Verbindung der Cuminreihe sei. Die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cuminöl wurde vorläufig nur in saurer Lösung untersucht und zu dem Zwecke der Aldehyd in Alkohol gelöst, der Lösung mit Salzsäuregas gesättigter Alkohol hinzugefügt und allmälig Zinkspähne hinzugegeben, so dass eine ruhige Gasentwickelung stattfand. Die sich nach kurzer Zeit ausscheidenden Oeltropfen, welche durch Ablagerung an dem Zink die weitere Gasentwickelung hinderten, wurden durch Aether in Lösung gebracht. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether durch Erwärmen entfernt und durch Wasserzusatz ein Oel abgeschieden, das nach längerem Stehen in der Kälte zum Theil krystallinisch erstarrte. Der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Körper wurde in kleinen, weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 135° C. liegt. Dieselben sind in Alkohol und Aether leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser.

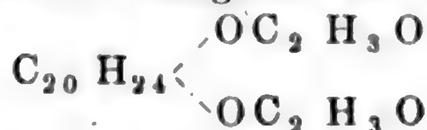
Die Analyse führte zur Formel $C_{20} H_{26} O_2$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	80.54 pCt.	80.68 pCt.
H	8.72 -	9.09 -
O	10.73 -	—

Da die Verbindung in derselben Beziehung zum Cuminaldehyd steht, wie das Hydrobenzoïn zum Benzaldehyd, so wurde sie mit dem Namen Hydrocuminoïn belegt.

Die Ausbeute war eine sehr geringe.

Hydrocuminoïn mit Chloracetyl in geringem Ueberschuss erwärmt, löste sich unter Salzsäure-Entwickelung und bildete ein braunes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Körper von den harzigen Nebenproducten getrennt und in kleinen, bei 143—144° C. schmelzenden Nadeln erhalten. Die Analyse zeigte, dass sich der Essigäther des Hydrocuminoïns



$$C_{20} H_{24} \left\langle \begin{matrix} OC_2 H_3 O \\ OC_2 H_3 O \end{matrix} \right.$$

gebildet hatte. Die Formel verlangt

	Berechnet.	Gefunden.
C	75.39 pCt.	75.20
H	7.85 -	8.05
O	16.75 -	—

Phosphorchlorid wirkte auf Hydrocuminoïn beim gelinden Erwärmen heftig ein. Das Product wurde mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Aus der erkaltenden Lösung schieden sich zarte, weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 184—185° C. lag. Die Analyse gab die dem Hydrocuminoïnchlorid $C_{20} H_{24} Cl_2$ entsprechenden Zahlen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	71.64 pCt.	71.69 pCt.
H	7.17 -	7.26 -
Cl	21.20 -	

Die Ausbeute wurde durch Bildung von harzartigen Körpern sehr beeinträchtigt. Der Versuch, analog der Bildung des Tolans, vom Hydrocuminoïnchlorid, durch Abspaltung von Salzsäure mittelst Kali zu einem entsprechenden Kohlenwasserstoffe der Cuminreihe zu gelangen, führte zu einem bei 68° C. schmelzenden Körper, zu dessen Untersuchung indessen das Material nicht ausreichte.

Hydrocuminoïn mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, verflüssigte sich zu einem braunen Oele, das auf Zusatz von Wasser zu einer dicken Masse ersturrte, aus der durch Auflösen in verdünntem Alkohol ein in Nadeln krystallisirender Körper erhalten wurde, dessen Schmelzpunkt bei 138° C. lag. Die Analyse gab Zahlen, die auf die Bildung von Cuminoïn schliesen liessen. Die Formel $C_{20} H_{24} O_2$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	75.38 pCt.	75.20
H	7.85 -	8.05
O	16.75 -	—

Der krystallinische Körper tritt nur in sehr geringer Menge auf und konnte wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden. Andere Versuche, das Cuminoïn durch Einwirkung von Cyankalium auf Cuminol, oder von Kali auf den mit Blausäure versetzten Aldehyd zu erhalten, waren erfolglos.

---

16. K. Stuckenberg: Ueber Paranitroorthosulfiphenol.

(Eingegangen am 17. Jan.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Ber. VI, 395) bemerkt Post, dass er durch Nitrirung von Orthosulfiphenolkalium eine Säure erhalten habe, welche mit der durch Sulfurirung von Paranitrophenol von ihm erhaltenen identisch zu sein scheine. Auf Veranlassung des genannten Herrn übernahm ich es, diese Versuche auszuführen. — Eine concentrirte wässerige Lösung des reinen, vollständig verwitterten Kaliumsalzes von Orthosulfiphenol versetzte ich mit der berechneten Menge einer auf ihr fünffaches Vol. verdünnten Salpetersäure vom spec. Gew. 1.35 und liess das Gemisch mehrere Stunden in der Kälte stehen, worauf eine schwache Rothfärbung das Ende der Reaction anzeigte. (Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Einwirkung beschleunigt; steigert man indessen die Temperatur, so tritt sehr bald eine starke Zersetzung ein, selbst wenn man durch Kaliumhydroxyd neutralisirt hat, und man erhält einen dunkelrothen,

fast schwarzen, mit vielen Krystallen durchsetzten Theer, welchen man durch Pressen nicht von jenen trennen kann.) Das entstandene Nitroorthosulfiphenolkalium führte ich durch genauen Zusatz von verd. H Cl in das saure Kaliumsalz über, kochte dieses in stark verdünnter Lösung mit Thierkohle und wandelte es endlich nach der Neutralisirung mit Ammonhydroxyd durch Zusatz von Chlorcalium in das sehr beständige, höchst charakteristische Calciumsalz um, welches ich beim Eindampfen in weichen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten gelben Nadeln erhielt. Die grosse Löslichkeit dieses Salzes in kochendem, sowie seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser ermöglichten ein schnelles Umkrystallisiren und dadurch die baldige Reinerhaltung. Ein Haupterforderniss ist die völlige Reinigung des sauren Kaliumsalzes durch Thierkohle, da sonst die Zersetzungsprodukte die Darstellung eines zur Analyse tauglichen Calciumsalzes bedeutend erschweren. So lange dieselben vorhanden sind, ertheilen sie den Lösungen eine schmutzig dunkelgrüne Farbe. Die Formel des Calciumsalzes ist.

$$C_6\,H_3\,NO_2\,SO_2\,OCaO + 2\tfrac{1}{2}\,H_2\,O.$$

Beim Erhitzen auf 170° wird es ziegelroth, es hat bei dieser Temperatur schon zwei Mol. Wasser verloren; bei 200° verliert es sein Krystallwasser vollständig, bei 240° tritt starke Verkohlung ein. (Analyse: Ber. 14.90 pCt. $H_2\,O$; gef. 14.54 pCt. $H_2\,O$. Wasserfreies Salz: Theorie 15.56 pCt. Ca, Versuch 15.57 pCt. Ca. Wasserhaltiges Salz: Theorie 13.24 pCt. Ca, Versuch 13.37 pCt. Ca.) — Die Lösungen des Salzes färben stark gelb.

Durch Fällen mit Chlorbarium erhielt ich aus dem mit Ammonhydroxyd neutralisirten sauren Kaliumsalze das in Wasser fast unlösliche Bariumsalz als einen feinkrystallinischen, aus gelben Nädelchen bestehenden Niederschlag. Um es zu reinigen, muss man es in verdünnter Essigsäure lösen und mit Ammonhydroxyd wieder ausfällen. Es ist in Ammonacetat etwas löslich, daher wird es aus warmen und aus stark essigsauren Lösungen nicht sofort durch Ammonhydroxyd niedergeschlagen, sondern erst nach einiger Zeit in etwas derberen Krystallen. Unter dem Mikroskope stellt es citronengelbe (monokline?) Säulen dar, welche im polarisirten Lichte die Farben von citronengelb bis bläulichgrün durchlaufen. (Analyse. Ber. 9.23 pCt. H_2O, 38.70 pCt. Ba; gef. 9.24 und 9.22 pCt. H_2O, 38.41 pCt. Ba.) — Wasserfrei wird das Salz bei 155—160°. Die Formel ist:

$$C_6\,H_3\,NO_2\,SO_2\,OBaO + 2H_2\,O.$$

Ein hellgelbes, äusserst feinkrystallinisches Bleisalz fällt aus dem in fast farblosen Blättchen krystallisirenden sauren Kaliumsalze von Nitroorthosulfiphenol nach der Neutralisirung mit $NH_4\,OH$ auf Zusatz von Bleiacetat. Ueberschüssiges Ammonhydroxyd erzeugt ein rothes, wahrscheinlich basisches Bleisalz.

Vergleichen wir die eben beschriebenen Salze der durch Nitrirung von Orthosulfiphenol erhaltenen Nitrophenolsulfisäure mit den entsprechenden Salzen der durch Sulfurirung von Paranitrophenol von Post (diese Ber. V, 852) erhaltenen Säure von derselben empirischen Zusammensetzung, so sehen wir sofort, dass wir es auch mit zwei vollkommen identischen Säuren hier zu thun haben, dass also bei der Nitrirung von Orthosulfiphenol der Wasserstoff der sogenann-Parastelle durch die Nitrogruppe vertreten worden ist, während umgekehrt bei der Sulfurirung von Paranitrophenol die Sulfigrupe den Wasserstoff der sog. Orthostelle verdrängt hat, welche Thatsachen ja auch mit den von Hübner (diese Ber. VIII, 873) aufgestellten Gesetzmässigkeiten in Einklang stehen. — Meine Angaben weichen nur in zwei Punkten von denen Post's ab. Das von mir erhalten Bariumsalz hat 2 Mol. Krystallwasser, während das von Post dargestellte Barium-Salz nur ein Mol. H_2O haben soll; ich habe indessen nirgends eine Angabe über die Temperatur, bei der das Krystallwasser entweichen soll, gefunden. Ferner verliert nach Post das Calciumsalz von Nitrosulfiphenol sein Krystallwassr erst bei 270°, während ich eine Temperatur von 240° schon zu hoch fand.

Ich erlaube mir kein Urtheil darüber, ob bei der Nitrirung von Orthosulfiphenolkalium auch noch ein Orthonitroorthosulfiphenol nebenbei entstanden ist, was der Theorie nach möglich erscheint; jedenfalls kann sich dieses nur in geringer Menge gebildet haben.

In den Laugen des Calciumsalzes ist noch ein rothes, in kaltem Wasser sehr leicht lösliches Salz enthalten, welches ich bis jetzt nicht gut krystallisirt bekommen konnte.

---

17. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Zur Kenntniss der Bestandtheile des Buchenholztheerkreosots.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCVIII.)

Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.

Die um 220° siedende Fraction der sauren Oele des Buchenholztheerkreosots besteht vornehmlich ans zwei verschiedenen Verbindungen, aus Kreosol und Phlorol. Wenn man 1 Vol. des obigen Oeles in 1 Vol. Aether löst und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Vol. einer gesättigten alkoholischen Kalilösung hinzufügt, so scheidet sich der grösste Theil des Kreosols als festes Kaliumsalz aus und in der Mutterlauge bleibt die Kaliumverbindung des Phlorols gemischt mit Kreosolkalium zurück.

Wir haben uns seit längerer Zeit damit beschäftigt, die Beziehungen des Kreosols und Phlorols zu anderen Verbindungen von bekannter Constitution näher festzustellen.

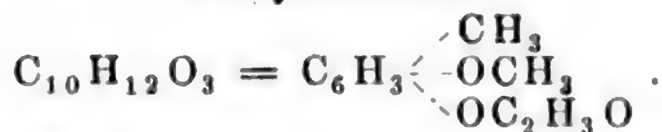
Aus dem Kreosol dargestellte Verbindungen.

Wir haben bereits früher[1]) nachgewiesen, dass bei der Oxydation des aus Kreosolkalium mittelst Jodmethyls dargestellten Methylkreosols

$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$ Dimethylprotocatechusäure erhalten wird; der eine von uns hat später bei Gelegenheit einer Zusammenstellung der der Vanillinreihe angehörenden Verbindungen mitgetheilt, dass es uns gelungen ist, das Kreosol auch in Vanillinsäure überzuführen. Wir haben zu diesem Zwecke das Acetylkreosol dargestellt und dieses in schwach essigsaurer Lösung der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen.

Wir kommen auf die Bildung der Vanillinsäure aus dem Kreosol nochmals zurück, um die Bedingungen etwas ausführlicher darzulegen, unter denen sie erfolgt, und um die Resultate anzuführen, welche wir bei der Analyse der von uns untersuchten Verbindungen erhalten haben.

Acetylkreosol



$$C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OC_2H_3O\end{cases}.$$

Reines, aus dem festen Kaliumsalze abgeschiedenes und bei 220° siedendes Kreosol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Bei dem Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser schied sich ein schweres, helbgelb gefärbtes Oel ab, welches wiederholt mit Wasser gewaschen und darauf der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Der grössere Theil ging zwischen 246—48° (uncorr.) über, das Destillat war vollständig farblos.

Die Verbindung wird durch die folgenden bei der Elementaranalyse derselben erhaltenen Resultate als Acetylkreosol charakterisirt.

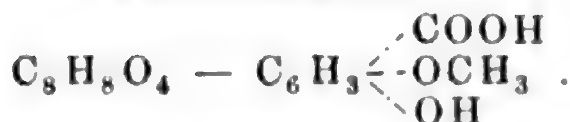
	Theorie.		Versuch.
C_{10}	120	66.66 pCt.	67.00 pCt.
H_{12}	12	6.66 -	6.98 -
O_3	48	26.68 -	— -
	180	100.00 pCt.	

Das Acetylkreosol ist in Wasser nahezu unlöslich, durch verdünnte Kalilauge wird es erst bei längerem Kochen gelöst und in Kreosolkalium und essigsaures Kalium umgewandelt.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1136.
[2]) Ibid. IX, 417.

Vanillinsäure



Das soeben beschriebene Acetylkreosol wurde in verdünnter Essigsäure fein vertheilt und darauf unter fortwährendem Umschütteln mit einer auf 70—80° erhitzten Kaliumpermanganatlösung (1 : 10) versetzt. Man wendet am besten einen geringen Ueberschuss von Kaliumpermanganat an, muss aber wohl Acht geben, dass nach dem Hinzufügen derselben die Reaction der Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Die von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wurde, um die aus dem Acetylkreosol gebildete Acetosäure zu entacetyliren mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und auf ein geringes Volum eingedampft.

Der mit Schwefelsäure angesäuerten concentrirten Lösung entzog Aether beim Schütteln Vanillinsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 207° schmolz.

Die Elementaranalyse der so dargestellten Vanillinsäure führte zu folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_8	96	57.14	57.33	57.11
H_8	8	4.77	5.22	5,10
O_4	64	38.09	—	—
	168	100.00.		

Die Vanillinsäure ist, wie wir[1]) früher gezeigt haben, als parahydroxylirte, metamethoxylirte Benzoësäure aufzufassen. Da die Vanillinsäure aus dem Kreosol dadurch entsteht, dass das am Benzolkern desselben haftende Methyl in eine Carboxylgruppe umgewandelt wird, so muss das Kreosol als parahydroxylirtes, metamethoxylirtes Toluol angesprochen werden. [2])

[1]) Diese Berichte IX, 1278.

[2]) Vanillinsaurer Aethyläther.

Wir haben die Eigenschaften der aus Kreosol, Eugenol und Coniferin erhaltenen Vanillinsäuren vergleichsweise untersucht und vollständig identisch gefunden. Bei dieser Gelegenheit haben wir verschiedene Derivate der Vanillinsäure und unter diesen auch den vanillinsauren Aethyläther dargestellt, welcher bislang noch nicht beschrieben ist.

Man erhält denselben, wenn man einen Strom trockner Salzsäure durch eine Lösung von Vanillinsäure in absolutem Aethylalkohol leitet. Die Flüssigkeit nimmt während der Operation eine rothbraune Farbe an. Nach etwa einstündigem Durchleiten destillirt man den grössten Theil des überschüssigen Alkohols ab und giesst den Rückstand in kaltes Wasser. Es scheidet sich

Aus dem Phlorol dargestellte Verbindungen.

Das Phlorol ist aus der um 220° siedenden Fraction der sauren Oele des Buchenholztheers von Marasse[1]) isolirt worden. Er kochte zu diesem Zweck die obige Fraction längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler, entfernte den Ueberschuss dieser Säure durch theilweises Abdestilliren und durch Waschen des Reactionsproductes mit Wasser u. s. w., unterwarf das ausgeschiedene Oel der fractionirten Destillation und sammelte die bei 220° destillirenden Antheile desselben. Das vorhandene Kreosol wird bei dieser Behandlung in Homobrenzcatechin übergeführt. Letzteres ist nach Versuchen, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Nagai angestellt hat, ungemein leicht löslich in Wasser und ist daher von Hrn. Marasse aus dem Reactionsproducte durch das soeben erwähnte Waschen mit Wasser ebenfalls entfernt worden. Marasse hat gefunden, dass das Phlorol des Buchenholztheers nach der Formel $C_8H_{10}O$ zusammengesetzt ist. Das Phlorol, eine phenolartige Verbindung, muss nach der obigen Formel entweder ein Aethyl- oder ein Dimethylphenol sein. Marasse hält die letztere Annahme für die wahrscheinlichere.

Bei der im Vorstehenden erwähnten Darstellung des festen Kreosolkaliums aus der um 220° siedenden Fraction der sauren Buchenholztheeröl, geht das vorhandene Phlorol in die abgepresste alkoholisch-ätherische Lösung über, welche nach den vorliegenden Untersuchungen ausserdem nur noch Kreosolkalium, sowie sehr geringe Mengen von Guajacol- und Kresolkalium enthalten kann.

---

dabei ein schweres Oel ab, welches vom Wasser möglichst getrennt und destillirt wird. Dasselbe siedet in reinem Zustande constant bei 291—93° (uncorr.). Das Destillat ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, so lange seine Temperatur mindestens 50° beträgt, bei niederen Wärmegraden wird es dickflüssig und erstarrt schliesslich zu einer weissen Kystallmasse, welche bei 44° wieder schmilzt.

Die beschriebene Verbindung ist der vanillinsaure Aethyläther; die mit demselben angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
C_{10}	120	61.22 pCt.	60.75	61.18
H_{12}	12	6.12 -	6.20	6.33
O_4	64	32.66 -	—	—
	196	100.00 pCt.		

Der vanillinsaure Aethyläther ist in mässig concentrirter kalter Alkalilauge löslich und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unverändert wieder abgeschieden; kocht man die alkalische Lösung aber, so tritt Verseifung ein und beim Hinzufügen von Salzsäure oder Schwefelsäure wird nunmehr Vanillinsäure gefällt.

Die Erwartung, dass die obige Verbindung wie der salicylsaure Methyläther, das Gaultheriaoel, einen charakteristischen Geruch besitzen möchte, ist nicht in Erfüllung gegangen; die Substanz ist nahezu geruchlos.

Noch bemerken wir entgegen einer früheren Angabe, dass die absolut reine Vanilinsäure vollständig geruchlos ist.

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLII, 75.

Da uns die Umsetzungsproducte, welche bei dem folgenden von uns eingeschlagenen Wege aus dem Kreosol, Guajacol und Kresol entstehen konnten, genau bekannt waren, so haben wir bei der Darstellung von Derivaten des Phlorols von einer vorherigen Isolirung desselben Abstand genommen und die phlorolhaltigen Mutterlaugen direct weiter verarbeitet.

Methylphlorol.

Wir vermischten dieselben mit Wasser, verjagten den Alkohol-Aether durch Verdampfen auf dem Wasserbade, säuerten die zurückbleibende wässerige Lösung mit Salzsäure an und entzogen derselben die ausgeschiedenen sauren Oele durch Ausschütteln mit Aether. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel lieferte bei der Destillation reichliche Mengen einer um 220° siedenden Fraction, welche nach dem oben gegebenen Erläuterungen vornehmlich aus Phlorol und kleinen Mengen von Kreosol u. s. w. bestehen muss. Es schied sich daraus, wenn man sie in Aether löste und mit concentrirter Kalilauge versetzte, kein festes Kreosolkalium mehr ab. Um einfache Oxydationsproducte der vorhandenen phenolartigen Substanzen erhalten zu können, haben wir diese in ihre neutralen Methyläther verwandelt. Die obige Fraction wurde zu diesem Zwecke zusammen mit Kaliumhydrat, Jodmethyl und Methylalkohol einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Bei der Berechnung der nöthigen Mengen von Kaliumhydrat und Jodmethyl wurde das Molekulargewicht des Phlorols zu Grunde gelegt. Aus dem Reactionsproduct verjagte man den grössten Theil des Methylalkohols durch Verdampfen auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von Wasser schied sich nun ein schweres, in Alkalilauge unlösliches, indifferentes Oel ab, welches zwischen 191—218° siedete.

Durch wiederholte Destillation wurde dasselbe in eine grössere Menge einer um 200° und eine kleinere Menge einer um 215° siedenden Fraction (Methylkreosol) zerlegt. In der ersteren musste das Methylphlorol enthalten sein.

Oxyphtalsäure.

Wir haben diese daher alsbald der Oxydation mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung unterworfen. Ein Theil des Oeles wurde in etwa 20 Theilen Wassers vertheilt und mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung (1 : 40) am Rückflusskühler gekocht. Die von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein geringes Volum eingedampft, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein Säuregemisch, aus welchem bei wiederholtem Umkrystallisiren kein einheitliches Product isolirt werden konnte. Die erhaltene Substanz schmolz zum Theil bei 172° (dem Schmelzpunkt der aus Methyl-

kreosol entstehenden Dimethylprotocatechusäure), zum Theil über 200°. Da die methoxylirten Säuren sich nicht von einander trennen liessen, haben wir dieselben entmethylirt. Das obige Säuregemisch wurde zu diesem Zweck kurze Zeit mit Kaliumhydrat geschmolzen. Aus der Lösung der erkalteten Schmelze in wenig Wasser schied Salzsäure eine krystallinische Säure ab, welche von der Lösung alsbald durch Filtriren getrennt wurde.

Dieselbe ist nahezu unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine rothviolette Reaction, ihr Schmelzpunkt lag um 300°. Bei einem Vergleich erwies sich die von uns erhaltene Säure identisch mit der von Ost[1]) aus Salicylsäure dargestellten Phenoldicarbonsäure (Oxyphtalsäure).

Die Elementaranalyse der mehrfach umkrystallisirten Oxyphtalsäure aus Holztheer führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_8	96	52.74	52.12
H_6	6	3.30	4.01
O_5	80	43.96	—
	182		

Die obige Oxyphtalsäure kann nur aus dem Phlorol und zwar durch Oxydation von zwei am Benzolkern desselben haftenden Methylgruppen entstanden sein; das Phlorol des Buchenholztheers $C_8H_{10}O$ muss danach als ein Oxyxylol $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases}$ aufgefasst werden. Das mit diesem Phorol isomere Aethylphenol würde bei der Oxydation eine Oxybenzoesäure liefern, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ($C = 60.87$ pCt. und $H = 4.34$ pCt.) sehr erheblich von den oben gefundenen Zahlen abweicht. Es bleibt allerdings fraglich, ob das obige Phlorol von der Ost'schen Oxyphtalsäure abzuleiten ist, da bei einer Schmelzoperation, wie wir sie vorgenommen haben, leicht eine Verschiebung der Carboxylgruppen innerhalb des Moleküls eintreten kann.

Die von der Oxyphtalsäure abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Schütteln an Aether eine krystallisirbare Substanz ab, in welcher die Anwesenheit von Protucatechusäure durch die charakteristische Eisenchloridreaction angezeigt wurde. Es ist dies ein Beweis, dass in den von uns erhaltenen methoxylirten Säuren Dimethylprotocatechusäure noch vorhanden war.

Eine Phlorol genannte, ebenfalls nach der Formel $C_8H_{10}O$ zusammengesetzte und bei 220° siedende phenolartige Verbindung ist

[1]) Journ. pr. Chem. 1876. Bd. 14, 93.

durch trockene Destillation von phloretinsaurem Kalk dargestellt worden. Da die Phloretinsäure von Körner[1]) und Corbetta durch Methylirung und spätere Aboxydation in Anissäure übergeführt ist, so kann dieselbe nur eine Kohlenstoffseitenkette enthalten und das daraus durch Kohlensäureabspaltung enstehende Phlorol muss als Aethylphenol angesprochen werden. Das auf letztere Weise dargestellte Phlorol kann daher mit dem Phlorol des Buchenholztheers (Oxyxylol) nur isomer und nicht identisch sein.

---

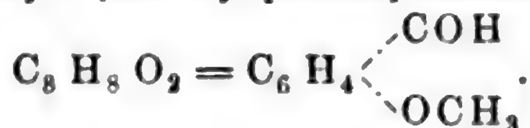
18. Ferd. Tiemann u. Herm. Herzfeld: Ueber Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCIX.)

Vorgetragen von Hrn. Tiemann.

Der Paroxybenzaldehyd ist zuerst von Bücking[2]) durch Digestion von Anisaldehyd mit Salzsäure bei höherer Temperatur dargestellt worden; später hat K. Reimer[3]) in Gemeinschaft mit dem einen von uns gezeigt, dass dieser Körper leicht und zwar neben Salicylaldehyd erhalten wird, wenn man Chloroform in alkoholischer Lösung auf Phenol einwirken lässt. Wir haben nach dem letzteren Verfahren den zu den folgenden Versuchen benutzten Paroxybenzaldehyd dargestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass die besten Ausbeuten erhalten werden, wenn man auf 10 Gewichtstheile Phenol etwa 60 Gewichtstheile Natriumhydrat, gelöst in mindestens der doppelten Gewichtsmenge Wasser, so wie etwas mehr als eine dem Phenol äquivalente Menge Chloroform anwendet. Wir haben auf diese Weise im Durchschnitt aus 100 Gr. Phenol 10 Gr. reinen Paroxybenzaldehyd erhalten.

Anisaldehyd (Methylparoxybenzaldehyd).



$$C_8H_8O_2 = C_6H_4 \begin{cases} COH \\ OCH_3 \end{cases}.$$

Man gewinnt diese Verbindung, wenn man 4 Theile Paroxybenzaldehyd zusammen mit 2 Theilen Kaliumhydrat in Methylalkohol löst, dem Gemische 5 Theile Methyljodid hinzufügt und das Ganze am Rückflusskühler mehrere Stunden im Sieden erhält. Man versetzt das Reactionsproduct mit Wasser und verjagt den Methylalkohol, sowie das überschüssige Methyljodid durch Verdampfen auf dem Wasserbade.

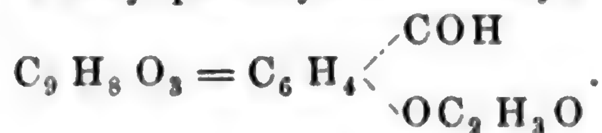
---

[1]) Diese Berichte 1875, 650.
[2]) Diese Berichte IX, 527.
[3]) Diese Berichte IX, 824.

Es scheidet sich dabei ein schweres Oel ab, welches wiederholt mit Wasser gewaschen und destillirt wird.

Der so dargestellte Methylparoxybenzaldehyd stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem durch Oxydation von Anethol bereiteten Anisaldehyd überein. Derselbe siedet constant bei 248°, die durch die oben angeführte Formel ausgedrückte Zusammensetzung ist durch die Elementaranalyse controllirt worden.

Acetylparoxybenzaldehyd.



$$C_9 H_8 O_3 = C_6 H_4 \begin{cases} COH \\ OC_2 H_3 O \end{cases}.$$

Dieser Körper bildet sich leicht, wenn man das trockne, fein gepulverte Kaliumsalz in Aether vertheilt, die äquivalente Menge Essigsäureanhydrid hinzufügt und damit unter häufigem Umschütteln etwa 24 Stunden in Berührung lässt. Man bereitet das Kaliumsalz, indem man 2 Theile Paroxybenzaldehyd und 1 Theil Kaliumhydrat in Wasser auflöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Auf 3 Theile des so dargestellten Kaliumsalzes wendet man 2 Theile Essigsäureanhydrid an.

Die nach Ablauf der oben angegebenen Zeit abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, welches durch wiederholte Destillation von geringen Mengen unzersetzten Essigsäureanhydrids getrennt und rein erhalten wird.

Die Verbindung ist Acetylparoxybenzaldehyd; die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

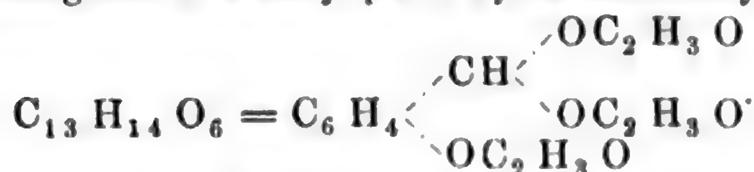
	Theorie.		Versuch.
C_9	108	65.86 pCt.	65.73 pCt.
H_8	8	4.87 -	5.03 -
O_3	48	29.27 -	—
	164	100.00.	

Der Acetylparoxybenzaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 264—265° (uncorr.) siedet und bei — 21° noch nicht erstarrt.

Die Substanz geht mit Natriumhydrosulfit eine schwer lösliche Doppelverbindung ein. Concentrirte Schwefelsäure löst Acetylparoxybenzaldehyd mit rother Farbe auf, die rothe Farbe der Lösung wird bei längerem Stehen, sogleich beim Verdünnen mit Wasser violett.

Der Acetylparoxybenzaldehyd wird durch Kalilauge leicht in Paroxybenzaldehyd und Essigsäure zerlegt.

Essigsäure-Acetylparoxybenzaldehyd.



$$C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH \langle \begin{smallmatrix} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{smallmatrix} \\ OC_2H_3O \end{smallmatrix}$$

Wenn man 1 Theil Paroxybenzaldehyd mit etwa 3 Theilen Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 3 bis 4 Stunden in gelindem Sieden erhält und das erkaltete Reactionsproduct zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser schüttelt, so scheidet sich zunächst ein Oel ab, welches nach einigen Minuten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Man sammelt dieselbe auf einem Filter, löst sie in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit einer wässerigen Lösung von Natriumhydrosulfit. Diese nimmt den gleichzeitig in geringer Menge gebildeten Acetylparoxybenzaldehyd auf, lässt aber die neue Verbindung in dem Aether zurück. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

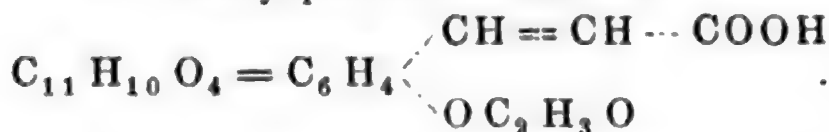
Die Verbindung ist nach der damit angestellten Elementaranalyse nach der Formel $C_{13}H_{14}O_6$ zusammengesetzt.

	Theorie.		Versuch.
C_{13}	156	58.64 pCt.	58.44 pCt.
H_{14}	14	5.26 -	5.91 -
O_6	96	36.10 -	—
	266	100.00.	

Sie kann nur durch Zusammentreten der Moleküle des Acetylparoxybenzaldehyds und Essigsäureanhydrids entstanden sein und ist daher als Essigsäure-Acetylparoxybenzaldehyd zu bezeichnen. Sie wird in der That leicht auch erhalten, wenn man äquivalente Mengen von Essigsäureanhydrid und Acetylparoxybenzaldehyd zusammen erhitzt.

Essigsäure-Acetylparoxybenzaldehyd krystallisirt in wohlausgebildeten, weissen, meist concentrisch gruppirten, flachen Prismen, welche bei 93—94° schmelzen, in Aether, heissem Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und in kaltem Wasser nicht löslich sind. Durch Auflösen in alkoholischer Kalilauge wird die Substanz in Paroxybenzaldehyd und Essigsäure zerlegt.

Acetylparacumarsäure.



$$C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH = CH - COOH \\ OC_2H_3O \end{smallmatrix} .$$

Wenn man das Natriumsalz des Paroxybenzaldehyds (8 Theile) mit entwässertem, gepulvertem Natriumacetat (5 Theile) und Essigsäureanhydrid (20 Theile) einige Stunden in einem mit Luftkühlrohr versehenen

Kolben in gelindem Sieden erhält, so erstarrt das Ganze beim nachherigen Erkalten strahlig krystallinisch. Beim Behandeln mit Wasser löst sich das Natriumacetat und überschüssige Essigsäureanhydrid auf und es bleibt eine gelbbraun gefärbte, krystallinische Substanz zurück. Dieselbe löst sich in Alkohol, Aether, Eisessig und siedendem Wasser und ist in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform nahezu unlöslich. Sie sublimirt unzersetzt, schon bevor sie schmilzt, und kann sowohl durch Sublimation, als auch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden. Sie bildet dann feine, verfilzte, weisse Nadeln, welche bei etwa 195° (uncorr.) schmelzen. Der Schmelzpunkt ist schwierig zu beobachten, weil die Substanz sich schon bei einer 20 und mehr Grade niedriger liegenden Temperatur beträchtlich zusammenzieht und, wie soeben bemerkt, theilweise sublimirt.

Die mit der obigen Verbindung angestellten Elementaranalysen zeigen, dass dieselbe nach der Formel $C_{11}H_{10}O_4$ zusammengesetzt ist; wir haben dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.				
			I	II	III	IV	V
C_{11}	132	64.07	64.15	63.81	63.86	63.56	63.97
H_{10}	10	4.85	5.80	5.30	5.61	4.99	5.07
O_4	64	31.08	—	—	—	—	—
	206	100.00					

Kalilauge zerlegt die Substanz beim Erwärmen in Essigsäure und Paracumarsäure; die neue Verbindung wird dadurch als Acetylparacumarsäure charakterisirt.

Paracumarsäure.

$$C_9H_8O_3 = C_6H_4 \begin{cases} CH = CH - COOH \\ OH \end{cases}$$

Die Paracumarsäure scheidet sich in meist roth gefärbten Nadeln aus, wenn man die einige Zeit erhitzte und wieder erkaltete Lösung der Acetylparacumarsäure in Kalilauge mit überschüssiger Salzsäure versetzt.

Die Paracumarsäure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur wenig löslich; sie wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser in reinem Zustande erhalten. Sie krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 206° (uncorr.) schmelzen. Die Elementaranalyse derselben ergab folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_9	108	65.85	65.91	66.24
H_8	8	4.87	5.20	5.35
O_3	48	29.28	—	—
	164	100.00		

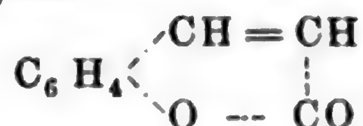
Die Eigenschaften der obigen Paracumarsäure stimmen mit denen überein, welche[1]) Hlasiwetz von der aus Aloë dargestellten Paracumarsäure anführt. Nur der von uns beobachtete Schmelzpunkt (206°) weicht von Hlasiwetz' Angabe (180°) ab.

Um diese Verschiedenheit aufzuklären, haben wir nach der Vorschrift von Hlasiwetz wiederholt Paracumarsäure aus Aloë dargestellt und die erhaltene Säure durch Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Sodalösung, Ansäuren der letzteren und erneutes Ausschütteln mit Aether noch weiter gereinigt. Die so bereitete Säure schmilzt genau wie die unserige bei 206°.

Um jeden Zweifel an der Identität der beiden Säuren zu beseitigen, haben wir die synthetische Paracumarsäure durch Kochen mit Natriumamalgam in Hydroparacumarsäure übergeführt und den bei 125° liegenden Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften dieser Säure vollständig übereinstimmend mit denen der aus der Hlasiwetz'schen Paracumarsäure dargestellten[2]) Hydroparacumarsäure gefunden.

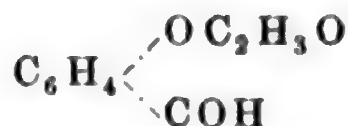
Perkin[3]) hat unter den nämlichen Bedingungen, welche wir bei der Bereitung von Acetylparacumarsäure aus Paroxybenzaldehyd innegehalten haben, aus Salicylaldehyd Cumarin erhalten.

Da das Cumarin bei längerem Kochen mit starker Kalilauge unter Wasseraufnahme in Cumarsäure, die Orthooxyzimmtsäure, übergeht und da sowohl bei Einwirkung von[4]) Acetylchlorid als auch von[5]) Salzsäure und Eisessig auf Benzaldehyd durch Aldehydcondensation Zimmtsäure entsteht, so hat man auch die Cumarinbildung auf eine Aldehydcondensation zurückgeführt und das Cumarin $C_9H_6O_2$ als das lactidartige Anhydrid



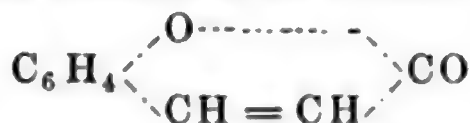
der Cumarsäure angesprochen. Nur die Art und Weise, wie die soeben erwähnte Condensation vor sich geht, ist bis jetzt nicht völlig klar gestellt.

Nach unseren Erfahrungen muss unter den bei der Cumarinbildung obwaltenden Umständen als erstes Product der Reaction Acetylsalicylaldehyd

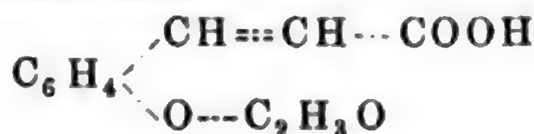


[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 181.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CXLII, 358.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CXLVII. 229 u. CXLVIII. 206.
[4]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. C. 125.
[5]) H. Schiff, Diese Berichte V. 665.

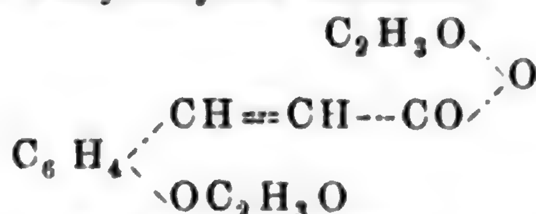
entstehen. Es ist nun fraglich, ob sich aus demselben durch Wasserabspaltung als zweites Product direct Cumarin



bildet, oder ob die Aldehydcondensation zwischen der Aldehydgruppe des Acetylsalicylaldehyds und freier Essigsäure resp. freiem Essigsäureanhydrid eintritt. In diesem Falle würde als zweites Product der Reaction Acetylcumarsäure



resp. das gemischte Acetylanhydrid derselben



entstehen und diese würden in einer dritten Phase der Reaction unter Abspaltung von Essigsäure resp. Essigsäureanhydrid in Cumarin übergeben.

Trotz mehrfacher Discussionen[1]) über die Constitution des Cumarins hat man es lange Zeit unterlassen, zu untersuchen, ob unter den bei der Cumarinbildung gegebenen Bedingungen zwischen Essigsäure oder deren Anhydrid und einfachen Aldehyden der aromatischen Reihe, welche kein am Benzolkern haftendes Hydroxyl enthalten, eine Condensation stattfindet.

Erst im zweitletzten Hefte dieser Berichte vom Jahre 1875, S. 1599 findet sich in einer Correspondenz aus London eine kurze Notiz, wonach Perkin durch Erhitzen von Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd Zimmtsäure und in analoger Weise die α- und β-Methyloxyzimmtsäure, Phenylcrotonsäure, und Cinnamylacrylsäure dargestellt hat.

Eine gleichlautende, ebenfalls nur die Resultate bringende Mittheilung ist in den Chemical News 1875, S. 258 abgedruckt.

Wir haben die obigen Notizen anfangs übersehen und, ehe wir dieselben gefunden hatten, selbst einen Versuch angestellt, welcher die Klarstellung der zuletzt angeregten Frage anstrebte. Wir verfuhren dabei in folgender Weise:

Bildung von Zimmtsäure.

3 Theile Benzaldehyd, 3 Theile wasserfreies, gepulvertes Natriumacetat und 10 Theile Essigsäureanhydrid wurden in einem mit Luft-

[1]) Fittig und Bieber, Ann. Chem. Pharm. CLIII, 360. Büsecke, ibid. CLIV, 88. H. Schiff, Diese Berichte V, 665.

kühlrohr versehenen Kolben 8 Stunden im Sieden erhalten. Aus der beim Erkalten erstarrten Masse schied sich beim Digeriren mit Wasser ein schweres, allmählich festwerdendes Oel aus. Dasselbe wurde in Aether gelöst. Die ätherische Lösung schüttelten wir zunächst mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit, um etwa vorhandenen unzersetzten Benzaldehyd zu entfernen, und darauf mit einer Lösung von Natriumcarbonat. Die letztere nahm fast die gesammte Menge einer in dem Aether gelösten krystallisirbaren Substanz auf. Beim Ansäuren mit Salzsäure schied sich eine weisse Verbindung aus, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein erhalten wurde. Dieselbe schmolz genau bei 133° und zeigte alle Eigenschaften der Zimmtsäure.

Bei der Analyse derselben wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.
C_9	108	72.96	72.70
H_8	8	5.40	5.71
O_2	32	21.64	—
	148	100.00	

Die Bestimmung des Silbers in dem Silbersalz ergab 42.42 pCt. Silber; zimmtsaures Silber verlangt 42.35 pCt.

Wir haben bei Anwendung des obigen Verfahrens aus 15 Gr. Benzaldehyd 8 bis 9 Gr. reine Zimmtsäure erhalten; wir führen dieses Resultat an, um auf die von Perkin zuerst beobachtete Reaction, welche voraussichtlich die Synthese einer grossen Anzahl höher gegliederter organischer Säuren ermöglichen wird, von Neuem aufmerksam zu machen.

Das Resultat des obigen Versuches, sowie die bei der Darstellung von Acetylparacumarsäure von uns beobachteten Thatsachen machen es im hohen Grade wahrscheinlich, dass bei der Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd zunächst Acetylorthocumarsäure oder deren gemischtes Acetylanhydrid gebildet wird und dass aus der einen oder anderen Verbindung erst durch Abspaltung von Essigsäure, resp. Essigsäureanhydrid das Cumarin entsteht. Wir werden versuchen, die sich so ergebende Schlussfolgerung auf experimentellem Wege zu prüfen.

Noch machen wir darauf aufmerksam, dass der Schmelzpunkt der Orthocumarsäure aus Cumarin verschieden angegeben wird. Im Berliner Universitäts-Laboratorium von Hrn. Schotten aus Cumarin dargestellte Cumarsäure schmilzt bei mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 179 bis 180°.[1]) Zwenger hat den Schmelzpunkt der Cumarsäure bei 195°,[2]) Perkin bei 207 bis 208° gefunden. Der

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 122.
[2]) Ibid. CXLII, 232.

letztere Schmelzpunkt stimmt mit dem der von uns dargestellten Paracumarsäure (bei 206° uncorr.) nahezu überein.

Da die Cumarsäure aus Cumarin erst bei starkem Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge erhalten wird, so ist es denkbar, dass bei dieser Operation eine ähnliche Verschiebung der Seitenkette wie bei der bekannten Darstellung von Paroxybenzoesäure aus Salicylsäure stattfindet.

Da aus dem[1]) Vanillin, dem metamethoxylirten Paroxybenzaldehyd eine cumarinartige Verbindung entsteht, so hoffen wir, dass uns bei weiteren Versuchen auch die Darstellung des Paracumarins gelingen wird.

Dass die Bildung desselben nicht so leicht erfolgt wie die des Cumarins, ist nicht auffallend, da innere Condensationen in der Parareihe, wie neuerdings besonders Ladenburg[2]) betont hat, im Allgemeinen weit schwieriger als in der Orthoreihe eintreten.

Wir werden uns erlauben, über die Resultate der soeben angedeuteten Versuche, sowie über die aus dem Paroxybenzaldehyd durch Reduction entstehenden Verbindungen (Paroxybenzylalkohol und Hydroparoxybenzoin) der Gesellschaft später weitere Mittheilungen zu machen.

---

19. Br. Radziszewski: Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin.

Erste Mittheilung.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Das Leuchten des Lophins.

Seit längerer Zeit beschäftigt mich das Studium des Hydrobenzamids, Amarins und Lophins. Schon gleich anfangs erweiterte sich ganz erheblich die Grenze der Untersuchung und wesentlich aus dem Grunde, weil es nöthig erschien einige frühere Arbeiten zu wiederholen, deren Angaben oft mangelhaft, ja manchmal unrichtig sind. Meine Untersuchungen sind noch lange nicht beendigt; ich erlaube mir jedoch schon jetzt der chemischen Geselschaft diese Mittheilung zu übersenden, weil erstens das von mir beobachtete Leuchten der drei Körper eine überaus interessante Erscheinung ist und ich mir gern die Erforschung dieses Gebietes, auf welchem ich manche Erfahrungen nicht ohne erhebliche Mühe gesammelt habe, vorbehalten möchte. Die ganze Menge Lophins, welche ich zu meinen Experimenten verwende, stellte ich durch trockene Destillation des Hydrobenzamids dar. Dabei

---

[1]) Diese Berichte IX, 416.
[2]) Diese Berichte IX, 1524.

beobachtete ich Folgendes. Hydrobenzamid schmilzt beim Erwärmen in einer Retorte zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Steigern der Temperatur mehr und mehr orangegelb wird. Bei einer Temperatur über 360° C. findet eine plötzliche, stürmische Reaction statt; es entweichen reichlich Gase, und es destillirt eine Flüssigkeit über. Ammoniak und Wasserstoff fand ich unter den Gasen, in der Flüssigkeit habe ich Toluol, Stilben und Benzonitril gefunden. Am reichlichsten finden sich Ammoniak und Toluol (auf 300 Grm. rohes Lophin 30 Grm. Toluol). Der flüssige Retorteninhalt wird beim weiteren Erwärmen dunkler, bräunt sich und destillirt schliesslich als unreines Lophin. Bis jetzt kann ich nicht angeben, welche Substanzen das Lophin verunreinigen. Gewöhnlich erwärmte ich den Retorteninhalt nach der stürmischen Reaction einige Zeit, goss den Rückstand in eine Schale, zerrieb die erkaltete Masse in einem Mörser und behandelte mit Aether, welcher eben die braunfärbenden fremden Substanzen neben etwas Lophin aufnimmt. Der Rückstand wurde weiter in Essigsäure gelöst, durch Wasser gefällt und einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Lofin bildete feine, weisse, weiche Nadeln, die bei 275° C. schmolzen.

In verschiedenen Arbeiten über Lophin wird angegeben, dass dasselbe am besten durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Kalilösung zu reinigen sei; nirgends jedoch finde ich eine Erwähnung von der totalen obgleich äusserst langsamen Zersetzung, welche das Lophin unter diesen Bedingungen erleidet, nirgends eine Angabe, dass diese Zersetzung von einer andern Erscheinung begleitet wird, nämlich von einer verhältnissmässig intensiven Lichtentwickelung. Diese äusserst interessante Erscheinung stellt sich sogar beim Arbeiten in ganz kleinem Maasstabe ein. Es genügt einige Centigramme Lophin in einem Probirröhrchen mit concentrirter alkoholischer Kali- oder Natronlösung zu übergiessen, um eine Lichtentwickelung zu constatiren. Im Dunkeln, sogar bei gewöhnlicher Temperatur, besser beim Erwärmen oder starkem Umschütteln, sieht man ein weisses, sanftes Licht, das sehr lange Zeit dauert. In grösserem Maasstabe gestaltet sich die Sache verhältnissmässig grossartig, so war in meinen Versuchen (ich nahm 100 Grm. Lophin und 300 Grm. KHO in Alkohol gelöst) das entwickelte Licht so stark, besonders beim Schütteln, dass man in einer Entfernung von 2 — 3 Fuss leicht das Gesicht der beobachtenden Personen, und in einer Entfernung von 1 — 2 Zoll Buchstaben und Taschenuhrzeiger erkennen konnte. Das Licht lässt sich schon bei + 10° C. deutlich bemerken, wird beim langsamen Erwärmen intensiver, erreicht bei 65° C. das Maximum der Intensität; von dieser Grenze an wird es schwächer und verschwindet plötzlich beim Aufsieden des Alkohols. Wenn der Kolben sich in Ruhe befindet, so leuchtet am meisten die obere Schicht der Lösung, und es erscheint

auf der Oberfläche, vom Rand etwas entfernt, eine lichte, ringförmige Zone. Diese Zone verwandelt sich manchmal — besonders wenn nicht die ganze Menge des Lophins gelöst ist — in lichte Linien mit gegenseitig sich verschlingenden Krümmungen. Das Centrum und die Ränder der Oberfläche leuchten weniger. Beim starken Umrühren leuchtet die ganze Masse lebhaft auf, die Oberfläche bedeckt sich dann oft mit Schaum, der gleich leuchtenden Inseln darauf herumschwimmt. Im Allgemeinen darf ich behaupten, dass starkes Umrühren, ebenso wie Erhöhung der Temperatur bis zur besagten Grenze die Intensität des Lichtes begünstigt; worauf aber diese Grenze beruht wird sich im Weitern zeigen.

Es war vom vielem Interesse, die Ursachen dieser chemischen Phosphorescenz eines organischen Körpers zu erforschen, denn es kann nicht geleugnet werden, dass das Leuchten mancher Pilze und Thiere eine ähnliche Ursachen haben wird. Zu diesem Ende theile ich nachstehende Beobachtungen mit:

1) Lophin für sich erwärmt (sogar beim Reiben etc.) leuchtet nicht; dasselbe ist der Fall beim Erwärmen einer alkoholischen oder ätherischen Lösung des Lophins, selbst nach Zugabe einer wässerigen Ammoniaklösung.

2) Beim Auskrystallisiren des Lophins aus Alkohol oder Aether findet keine Lichtentwickelung statt. Aber es stellt sich das Leuchten schon beim Berühren mit alkoholischer Kalilösung ein, ebenso beim Auflösen in oder Ausscheiden aus dieser Lösung. Am schönsten ist das Leuchten, wenn filtrirte alkoholische Lösungen von Kali und Lophin mit einander gemischt und stark geschüttelt werden.

3) Neben Kali spielt hier der Sauerstoff der Luft eine wesentliche Rolle. Dies bezeugen folgende Experimente: *a*) Eine Röhre wurde gefüllt mit 1 Grm. Lophin, 4 Grm. KHO und 25 CC. absolutem Alkohol. Das Ganze wurde mit Anilinschwarz dunkelbraun gefärbt. Die zweite Röhre enthielt: 1 Grm. Lophin, 4 Grm. KHO, 25 CC. absoluten Alkohol und 1 Grm. Pyrogallussäure. Beide zugeschmolzene Röhren waren nach 5 Stunden gleich dunkelbraun gefärbt, es leuchtete jedoch nur die erste, wogegen die zweite ganz dunkel blieb. *b*) Durch eine leuchtende Lophinlösung leitete ich reinen Wasserstoff, welcher, um alle Spuren von Sauerstoff zu entfernen, vorher eine alkoholische Kali- und Pyrogallussäurelösung passirte. Das Licht wurde immer schwächer, bis es zuletzt nach 15 Minuten gänzlich verschwand. Jetzt ersetzte ich den Wasserstoffstrom durch einen Sauerstoffstrom, welcher vorher durch alkoholische Kalilösung gewaschen war. Gleich fing die Flüssigkeit an zu leuchten und erreichte das Licht nach einigen Minuten eine ungewöhnliche Intensität. Beim Erwärmen wurde es noch stärker, so dass man schon bei Anwendung von 5 Grm. Lophin in einem kleinen Kolben das Gesicht der beobachtenden Person wahr-

nehmen oder die Zeit auf der Taschenuhr ablesen konnte. Während des Leuchtens entweicht aus der Lösung immer Ammoniak, was durch besondere Versuche festgestellt wurde.

4) Dass die ganze Erscheinung nicht nur als ein Oxydationsprocess aufgefasst werden darf, erhellt schon daraus, dass Lophin in Eisessig gelöst und mit übermangansaurem Kalium oxydirt, kein Licht entwickelt. Die Produkte, welche dabei resultiren, hoffe ich bald beschreiben zu können.

Alle diese Versuche erklären, warum das meiste Licht von der Oberfläche ausstrahlt, warum der beim Umrühren sich bildende Schaum stärker leuchtet als das umgebende Medium und warum beim Aufsieden der Flüssigkeit die ganze Erscheinung verschwindet. Im letzten Falle wird durch die Alkoholdämpfe jede Spur von Luft aus dem Kolben entfernt, und in der That tritt das Licht wieder in seiner ganzen Stärke auf, wenn durch eine siedende, nicht leuchtende Lophinkalilösung (immer die alkoholische gemeint) Sauerstoff geleitet wird.

Aus diesen Beobachtungen erhellt zur Genüge, dass das Leuchten des Lophins nur die chemische Einwirkung der alkoholischen Kalilösung und des Sauersoffs auf Lophin aufklären kann. Diese Einwirkung charakterisirt sich von allem und hauptsächlich dadurch, dass sie überaus langsam vor sich geht. So wurden z. B. in einem Falle 26 Grm. Lophin mit 80 Grm. KHO in Alkohol gelöst und durch 150 Stunden, d. i. durch 15 Tage, je 10 Stunden per Tag, erwärmt, bisweilen bis zum Sieden. Nach dieser Zeit fand ich in der Lösung noch 12 Grm. unzersetztes Lophin. Als Zersetzungsprodukte des Lophins constatirte ich bis jetzt nur Ammoniak und benzoësaures Kali (im letzgenannten Falle habe ich 11 Grm. umkrystallisirte Benzoësäure erhalten). Der chemische Vorgang, welcher hier stattfindet, lässt sich ausdrücken durch folgende Gleichung: $C_{21}H_{16}N_2 + 4H_2O + O_2 = 3C_7H_6O_2 + 2NH_3$. [Ob ausserdem noch andere Körper sich bilden, bleibt weitern Versuchen vorbehalten.] Es ist also ein Oxydationsprocess, begleitet von einer Ammoniakentwicklung, — und diese Reaction vollzieht sich —, wie schon erwähnt, äusserst langsam.

Es scheint mir, dass die Interpretirung des chemischen Vorgangs beim Leuchten des Lophins sich ganz ungezwungen dem Phosphorleuchten anpassen lässt.

Aus dem Umstande, dass jedes Agens, welches den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff zerstört, auch die Phosphorescenz des Phosphors verhindert, folgern Donny und Szuch, dass das Leuchten des Phosphors nur durch Bildung und Verbrennung des selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffs bedingt werde. Diese Hypo-

these ist, scheint mir, nicht zu verwerfen. Die Bildung von PH_2 aus Phosphor und Wasser liesse sich durch die Gleichung:

$$P_3 + 4H_2O = 2H_3PO_2 + PH_2$$

ausdrücken. Zwar ist die Flamme des verbrennenden PH_2 eine lichte und gelblichweisse, wogegen das im Dunkeln von Phosphor erzeugte Licht äusserst schwach und bläulich erscheint. Es ist aber bekannt, dass die Stärke des Lichtes und die Farbe der Flamme von der Temperatur des in der Flamme suspendirten Körpers abhängig ist. Wenn es also gelingen würde, die Verbrennungsprodukte des Phosphors abzukühlen oder dieselben sogar aus der Flamme zu entfernen, so würde sich vielleicht auch ihre Farbe ändern. Und in der That verhält sich die Sache nicht anders. Folgendes Experiment, welches ich noch vor zwei Jahren auf der Versammlung polnischer Naturforscher und Aerzte in Lemberg ausführte, bestätigt vollkommen meine Vermuthung. In einem mit destillirtem Wasser gefüllten Cylinder befinden sich 2 Zuleitungsröhren; durch die eine derselben strömt PH_2 durch die zweite O. In dem Momente, wo sich die Blasen unter dem Wasser begegnen, erfolgt die Verbrennung mit explosionsartigem Geräusch. Die Verbrennungsprodukte lösen sich im Wasser auf, das entwickelte Licht ist aber schwach und bläulich, mit einem Worte ganz dasselbe, wie es Phosphor im Dunkeln entwickelt. Man kann also behaupten, dass auch das Leuchten des Phosphors nur in einer äusserst langsamen chemischen Einwirkung seine Erklärung erhält. An dieser Reaction betheiligen sich neben Phosphor auch Wasserstoff und Sauerstoff.

Zum Schluss will ich noch einiges über das Verhalten des Hydrobenzamids und Amarins unter solchen Bedingungen anführen. Hydrobenzamid leuchtet in einer alkoholischen Kalilösung sehr schwach und vorübergehend, Amarin dagegen entwickelt ein ziemlich starkes Licht, das jedoch schwächer als beim Lophin zu sein scheint. Ausser Ammoniak bildet sich hier eine, wie es scheint, neue bei 204° C. schmelzende, schön krystallisirte Base, welche in alkoholischer Kalilösung nicht leuchtet. Unter denselben Bedingungen leuchtet auch das rohe Reactionsprodukt der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzil. Ich beabsichtige auch das Cholin (Amanitin) in dieser Richtung zu prüfen. Näheres über diese Erscheinungen wie auch über die Beziehung der drei in Rede stehenden Körper — worüber ich schon manches Material habe — hoffe ich baldigst berichten zu können. — Es sei mir noch endlich erlaubt folgendes zu bemerken. Es ist bekannt, dass die physiologischen Wirkungen mancher in äusserst kleinen Portionen gegebener Körper sich durch die chemischen Processe selbst nicht erläutern lassen. Lophin und die damit verwandten Körper liefern uns ein lehrreiches Beispiel, dass durch gewisse in kleinem Maasstabe und sehr langsam vor sich gehende chemische Processe sehr starke Schwankungen des Weltäthers entstehen können,

welche gewiss eine Wirkung auf das Nervensystem und resp. auf die von demselben abhängigen physiologischen und psychologischen Functionen ausüben müssen.

Lemberg, im Januar 1877.

---

20. Reinhard Struve: Ueber Phenanthrenderivate.

(Eingegangen am 19. Januar.)

Das zur Darstellung von Phenanthren angewandte Rohmaterial enthielt etwa 40—50 pCt. Phenanthren, woraus das Chinon nach der Methode von Fittig und Ostermayer erhalten wurde. Das durch Ausziehen der Masse mit saurem schwefligsaurem Natron gereinigte Chinon wurde nach der Angabe von Graebe nitrirt, und das gebildete Binitrophenanthrenchinon durch Ausziehen mit Essigsäure gereinigt. Es bildet ein gelbes, ziemlich schweres Pulver, welches in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig, in Essigsäure etwas löslicher ist; ziemlich leicht löst es sich in schmelzendem Naphtalin, woraus es nach dem Ausziehen mit Aether in Blättchen erhalten wird. Es wird durch stark oxydirende Substanzen in Binitrodiphensäure verwandelt, wobei ein rothgefärbtes, schwer isolirbares Zwischenprodukt sich bildet. Die erhaltene Binitrodiphensäure bildet gereinigt ein lockeres, weisses Pulver oder krystallisirt wasserhelle Krystalle mit 1 Mol. H_2O.

0.4083 Gr. der krystallisirten Säure verloren bei 140—150° C. 0.0216 Gr. H_2O.

0.2415 Gr. entwässerte Säure gab 0.4453 Gr. CO_2 und 0.0558 Gr. H_2O.

0.4055 Gr. derselben Säure gab bei 13° C. und 764.4 Mm. Barometerstand 29.5° CC. N.

	Berechnet.	Gefunden.
1 Mol. H_2O	5.14	5.28
C_{14}	50.60	50.25
H_8	2.41	2.58
N_2	8.43	8.6
O_8	38.55	—

Die Binitrodiphensäure $C_{12}H_6(NO_2)_2(COOH)_2 + H_2O$ ist wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in heissem Wasser, sehr reichlich in Alkohol. Ihre Salze verpuffen beim Erhitzen. Das Bariumsalz $C_{14}H_6N_2O_8Ba + 6H_2O$, durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten krystallisirt sehr schön in langen, concentrisch gruppirten Prismen aus Wasser beim langsamen Verdunsten.

0.8645 Gr. Barytsalz gaben 0.1528 Gr. H_2O ab und 0,3494 Gr. SO_4Ba.

	Berechnet.	Gefunden.
$6H_2O$	18.78	18.85
Ba	23.82	23.76

Das Silbersalz ist ein weisses Pulver.

Dnrch reducirende Mittel erhält mam aus dieser Säure eine Biamidodiphensäure.

0.7905 Gr. ihres Silbersalzes lieferten 0,3565 Gr. Ag.

0.4765 Gr. desselben Salzes gegen bei der Verbrennung 0.6020 Gr. CO_2 und 0.0912 Gr. H_2O.

0.3587 Gr. desselben Salzes gaben bei 19° C. und 763.1 Mm. Barometerstand 18.3° CC. N.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag_2	44.44	45.1
C_{14}	34.56	34.45
H_{10}	2.05	2.12
N_2	5.75	5.86
O_4	13.16	—

Die Säure bildet ein weisses, amorphes Pulver, das in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und daher schwer ganz rein dargestellt werden kann, es wurde desshalb zur Verbrennung das Silbersalz angewendet. Sie schmilzt bei 250—251° C. (uncorrig.). Das Ammoniaksalz zeichnet sich durch grosse Löslichkeit aus. Beim Erhitzen der salzsauren Verbindung der Säure mit Natronkalk wird eine röthlich gefärbte Substanz als Destillat erhalten, welche durch Auflösen in heissem Wasser gereinigt, weisse Krystalle bildet. Fs ist dieses ein Biamidodiphenyl, welches bei 155—157° C. (uncorrig.) schmilzt.

0.1768 Gr. lieferten 0.1055 Gr. H_2O und 0.5073 Gr. CO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	78.26	78.24
H_{12}	6.52	6.61

Mit Chlorwasser vorsichtig übergossen, wird die Lösung zuerst blau, dann grün, zuletzt rothbraun; mit einer Lösung von Kaliumeisencyanid giebt dieselbe einen blauen Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser und Säuren löst. Es ist also höchst wahrscheinlich ein Isomeres des Benzidin, woraus folgen würde, dass die von Griess[1]) aus Metanitrobenzoësäure dargestellte Biamnidodiphensäure nicht der aus dem Phenanthren erhaltenen entspricht.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte VII, 1609.

21. C. Liebermann: Zur Constitution des Oxythymochinons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Zur Begründung meiner in No. 18 der vorjährigen Berichte geäusserten Bedenken gegen Ladenburg's[1]) Ansicht von den bei der Umwandlung des Binitrothymols in Oxythymochinon platzgreifenden Reactionen und namentlich gegen Desselben auf diese Ansicht gestützten Beweis des Kekulé'schen Satzes[2]), dass im Benzol zwei Wasserstoffpaare einem fünften Wasserstoffatom gegenüber gleichwerthig seien, bin ich schon heute im Stande, das experimentelle Material beizubringen.

Ladenburg stützt diesen Beweis darauf, dass bei der Umsetzung des Binitrothymols in Oxythymochinon die beiden Nitrogruppen durch die Chinongruppe ersetzt würden. Hiergegen machte ich geltend, dass man mit derselben, ja nach den Erfahrungen in der Naphtalingruppe mit grösserer Wahrscheinlichkeit, anzunehmen berechtigt sei, dass die Hydroxyl- und eine Nitrogruppe des Binitrothymols durch die Chinongruppe ersetzt würden, wodurch dann Ladenburg's Beweis hinfällig wird. Zur experimentellen Entscheidung der Frage schlug ich vor, ein Mononitrothymol aufzusuchen, welches 1) durch Amidothymol in Thymochinon und 2) durch das gewöhnliche Binitrothymol und Biamidothymol hindurch in Oxythymochinon überginge.

Dieses Nitrothymol liegt nun in den bereits von R. Schiff[3]) aus Nitrosothymol dargestellten, vor, und der Beweis lässt sich in genauer Uebereinstimmung mit meinem Vorschlage führen.

Hierbei ist es unwesentlich, dass man bequemer vom Nitrosothymol ausgeht, da dasselbe leicht, wie auch eine Wiederholung von Schiff's Versuchen bestätigte, in das erwähnte Mononitrothymol übergeführt werden kann.

Der Beweis ist folgender:

1) Nitrosothymol geht durch Amidothymol in Thymochinon über.

Die Kenntniss dieser Thatsache verdanke ich einer brieflichen Mittheilung des Herrn Henry Armstrong in London, welche mir Derselbe in Folge der Veröffentlichung meiner oben citirten Abhandlung zugehen liess. Dieser hat vor Kurzem[4]) durch Oxydation des

---

[1]) Ladenburg: Theorie der aromatischen Verbindungen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1876.

[2]) Selbstverständlich liegt es mir durchaus fern, die Wahrscheinlichkeit der mit einer sehr grossen Zahl von Thatsachen übereinstimmenden Kekulé'schen Behauptung zu bezweifeln. Mein Angriff richtet sich allein gegen die Incorrectheit der von Ladenburg versuchten Begründung.

[3]) Diese Berichte 1875. S. 1501.

[4]) Eine Publication dieser Versuche hat bisher nicht stattgefunden.

aus Nitrosothymol dargestellten, schon von Schiff beschriebenen Amidothymols mit Eisenchlorid nicht allein Thymochinon erhalten, sondern auch diesen Weg als den weitaus besten zur Darstellung von Thymochinon erkannt. Während Carstanjen direct aus Thymol höchstens 35 pCt., gewann Armstrong trotz des Umwegs 67 pCt. vom angewandten Thymol an Thymochinon.

Gemeinschaftlich mit Herrn Benzinger habe ich mich von der vollkommenen Richtigkeit dieser Angabe überzeugt. Reines Nitrosothymol[1]) wurde in das hübsch krystallisirende Zinndoppelsalz des Amidothymols übergeführt. Die wässrige Lösung des Letzteren schied auf Zusatz verdünnter wässriger Chromsäurelösung alsbald Thymochinon aus, das durch Destillation im Wasserdampf leicht rein und reichlich überging. Es wurde mit dem auf gewöhnlichem Wege dargestellten in Bezug auf den Schmelzpunkt, die Art des Krystallisirens, das charakteristische Verhalten gegen schweflige Säure, ferner durch Ueberführung in die violetten Nadeln und dunkelmetallglänzenden Platten des Thymochinhydrons und in die wasserklaren, farblosen rhombischen Prismen des Thymohydrochinons verglichen und identisch befunden.

Hierdurch ist jedenfalls bewiesen, dass eine Nitro- (resp. Amid-) gruppe und ein Hydroxyl durch die Chinongruppe ausgewechselt werden können. Der Vorgang erfolgt analog der Bildung des Naphtochinons aus Amidonaphtol:

$C_{10}H_{12}\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$ Amidothymol — $C_{10}H_{12}\begin{cases}O\\O\end{cases}$ Thymochinon — $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$ Amidonaphtol — $C_{10}H_6\begin{cases}O\\O\end{cases}$ Naphtochinon.

Dass es auch eine Amid- und eine Hydroxylgruppe sind, welche die Chinongruppe des Oxythymochinons hervorbringen, ergiebt sich daraus, dass

2) Nitrosothymol in das gewöhnliche Binitrothymol und in Oxythymochinon übergeht.

Diese Thatsache ist bereits von R. Schiff festgestellt worden, der sehr bestimmt angiebt, dass Nitrosothymol beim Behandeln mit Salpetersäure das Binitrothymol von Engelhardt und Latchinoff

[1]) Das rohe Nitrosothymol lässt sich sehr leicht und besser als nach R. Schiff's Angaben dadurch reinigen, dass man es vor dem Umkrystallisiren aus Benzol mit Ligroïn schüttelt, welches etwaiges Thymol und die Verunreinigungen schon in der Kälte löst, das Nitrosothymol aber ungelöst lässt. Der Schmelzpunkt des reinen Nitrosothymols liegt bei der von Schiff angegebenen Temperatur (155—156°) nur dann, wenn man die Schmelzpunktsbestimmung sehr langsam ausführt; höher (bei 162—166°), aber nicht ganz scharf, bei schnellerem Erhizen auf die Schmelztemperatur. Dies Verhalten erklärt sich daraus, dass die Substanz schon unterhalb ihres Schmelzpunktes allmählig etwas zersetzt wird.

liefere. In Oxythymochinon scheint er dasselbe jedoch nicht verwandelt zu haben.

Auch hier habe ich mit Herrn Benzinger gemeinsam die Versuche wiederholt. Sie boten einen Augenblick dadurch Schwierigkeiten, dass das ölige Binitrothymol nicht immer, wohl in Folge hartnäckig anhaftender kleiner Mengen Salpetersäure, erstarrt, und sich dann schwer reinigen lässt. Verfährt man aber nach der von Engelhardt und Latchinoff zur Reinigung ihres Binitrothymols gegebenen Vorschrift, so beobachtet man nicht allein alle von Jenen angegebenen Erscheinungen, sondern gelangt auch bald zu reinen Verbindungen. Verglichen wurden von dem gewöhnlichen und dem aus Nitrosothymol dargestellten Binitrothymol neben einander die Schmelzpunkte, die in gelben Nadeln krystallisirenden Kali- und Ammoniaksalze, das aus concentrirten Lösungen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum fallende Baryumsalz, welches aus kochendem Wasser in gelbrothen Nadeln anschiesst. Endlich wurden beide Verbindungen mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, und die eingeengten Filtrate mit Eisenchloridlösung, wobei sie sich tief purpurn färben, destillirt. Beide Verbindungen gaben nun, fast quantitativ, die mit den Wasserdämpfen destillirenden orangefarbenen Kryställchen des Oxythymochinons.

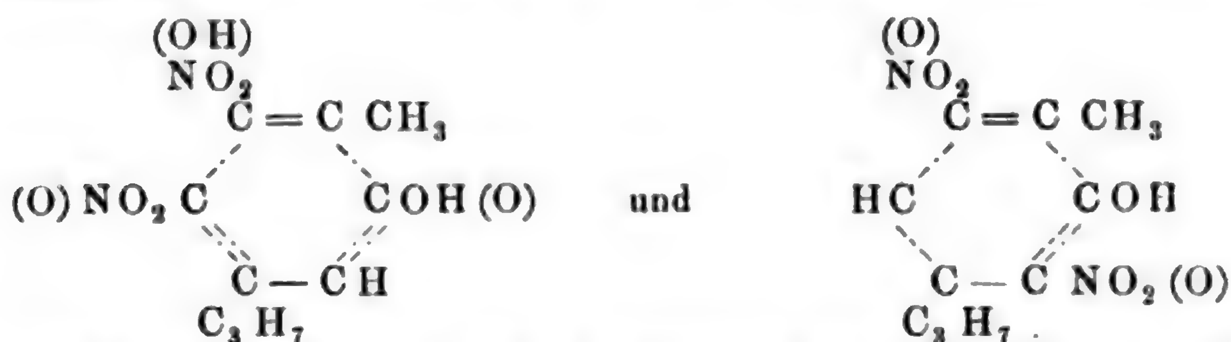
Das Oxythymochinon aus Nitrosothymol verhielt sich den genauen Angaben Carstanjen's vollkommen entsprechend. Verglichen wurde die Farbe alkalischer Lösungen, die charakteristische Krystallform beim Verdunsten ätherischer und alkoholischer Lösungen, die Sublimation und der Schmelzpunkt des Oxythymochinons. Gef. 183⁰—185⁰ (Carstanjen 187⁰).

Da die Identität beider Oxythymochinone wegen der hervorragenden Eigenschaften dieser Verbindung keinem Zweifel unterliegt, so ist ihre Bildung — im Gegensatz zu Ladenburg's und in Uebereinstimmung mit der von mir als wahrscheinlich aufgestellten Ansicht — hier folgende:

		a.	b.	c.	d.	e.	f.
Nitrosothymol	C_6	CH_3	C_3H_7	OH	NO	H	H
(Nitrothymol	C_6	CH_3	C_3H_7	OH	NO_2	H	H)
Amidothymol	C_6	CH_3	C_3H_7	OH	NH_2	H	H
Thymochinon	C_6	CH_3	C_3H_7	O	O	H	H
Binitrothymol	C_6	CH_3	C_3H_7	OH	NO_2	NO_2	H
Oxythymochinon	C_6	CH_3	C_3H_7	O	O	OH	H

Analytische Versuche haben wir, weil die Thatsachen auch so ganz klar liegen, bisher nicht angestellt. Herr Benzinger wird jedoch auch diese ausführen und namentlich auch die Salze des Binitrothymols eingehender untersuchen, um noch sicherer festzustellen, dass hier das gewöhnliche Binitrothymol vorliegt.

Obwohl ich nämlich nach dem Beobachteten keinen Augenblick an der Identität der beiden Binitrothymole zweifle, so erfordert dieser Punkt doch deshalb ein eingehenderes Studium, weil es nicht unmöglich scheint, dass auch ein der Ladenburg'schen Anschauung gemäss in dasselbe Oxythymochinon überführbares isomeres Binitrothymol, d. h. ein solches dargestellt werden kann, bei welchem die beiden Nitrogruppen sich durch die Chinongruppe ersetzen lassen. Dies ergiebt sich aus den folgenden Formeln, in denen die eingeklammerten Atomzeichen die Gruppirung nach der Ueberführung in Oxythymochinon andeuten:



Wie dem auch sei, so ist in Obigem jedenfalls der Beweis vollständig erbracht, dass Ladenburg's von mir angegriffene Begründung des Kekulé'schen Satzes bisher keineswegs durch die Thatsachen gerechtfertigt wird.

Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

Correspondenzen.

22. G. Wagner, aus St. Petersburg, den 14./26. December 1876.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 2./14. December 1876.

Hr. N. Zinin berichtet über Isolepiden, welches als Hauptprodukt, neben dem blätterförmigen Oxylepiden, bei der trockenen Destillation von Oxylepiden entsteht. Diese Verbindung liefert unter dem Einflusse von Zink und Essigsäure Dihydroisolepiden und bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Tetrahydroisolepiden. Durch Chromsäure wird Isolepiden in essigsaurer Lösung zuerst in Oxyisolepiden und alsdann in Benzophenon übergeführt. Diese Oxydationsprodukte werden stets von Benzoësäure und Benzil begleitet. Die Hydrogenisationsprodukte des Isolepidens, desgleichen auch sein erstes Oxydationsprodukt, können leicht wieder in die ursprüngliche Verbindung umgewandelt werden.

Hr. A. Butlerow zeigt mehr als 2 Kilo reinen tertiären Amylalkohols (Dimethyläthylcarbinol) in krystallinischem Zustande (Schmelzpunkt —12°; Siedep. 102—104°) vor. Dieser Alkohol ist in seinem Laboratorium durch Einwirkung von Schwefelsäure (2 Vol. SO_4H_2 auf je 1 Vol. H_2O) auf 5 Kilo des käuflichen Amylens (aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) hergestellt worden.

Aus neuen Untersuchungen des Hrn. A. Wischnegradsky geht hervor, dass das bei 25° siedende Amylen von Flawitzky ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe ist. Behandelt man nämlich das Jodür des Gährungsamylakohols (Drehungsvermögen + 2.9°) mit weingeistiger Kalilauge, so wird ein Kohlenwasserstoff von nicht constantem Siedepunkt (23—27°) erhalten. Beim Schütteln mit Schwefelsäure (in der Kälte) geht circa ein Drittel von ihm in Lösung über, während ein bei 21—22° siedendes Amylen zurückbleibt. Dieses letztere ist Hr. Wischnegradsky für reines Isopropyläthylen

zu halten geneigt, da aus einigen bis jetzt bekannten Thatsachen geschlossen werden kann, dass die Eigenschaft sich leicht mit Schwefelsäure zu verbinden, nur denjenigen Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe zukommt, in denen wenigstens das eine von den doppelt verbundenen Kohlenatomen nicht hydrogenisirt ist. Anscheinend derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch aus dem optisch relativ inactiven Amyljodür (Rotationsvermögen + 0.3°), welches aus dem bei der Behandlung des Jodürs des Gährungsamylakohols mit weingeistiger Kalilauge neben Amylen (Siedep. 23—27°) sich bildendem Amyläthyloxyd erhalten wird. Er siedet constant bei 21.5—22° und verhält sich gegen Schwefelsäure (in der Kälte) beinahe absolut indifferent (von 60 cbmm. gingen nur 3 in Lösung über).

Hr. D. Mendelejeff theilt mit, dass unter den Versuchsergebnissen bezüglich der Elasticitätsänderung x″ der bei 0° unter normalem Druck genommenen Luft beim Erwärmen bis 100°, d. h. bis zur Siedetemperatur des Wassers bei 760 Mm. (unter dem 45. Breitengrade) eine überraschende Uebereinstimmung wahrgenommen wird, wenn für die geographische Breite des Beobachtungsorts und für die absolute Quecksilberausdehnung corrigirt wird.

	Zahl der Beobachtungen	x″, welches die Beobachter geben	corrigirtes x″
Magnus	8	0.36651	0.36700
Regnault	15	0.36650	0.36694
Jolly	20	9.36696	0.36702

Als Mittel ergiebt sich x″ = 0.3670 statt 0.3665, welche Zahl allgemein angenommen wird, während die absolute Volumänderung

oder Ausdehnung von 0 bis 100° nach den Bestimmungen von Mendelejeff und Kajander = 0.3681 ist.

Hr. P. Latschinoff theilt mit, dass er bei der Oxydation des Cholesterins mit übermangansaurem Kali drei einbasische Säuren erhalten habe: Cholestensäure $C_{26}H_{42}O_4$, Oxycholestensäure $C_{26}H_{42}O_5$ und Dioxycholestensäure $C_{26}H_{42}O_6$. Die Säuren sind in Ammoniak löslich und liefern amorphe Niederschläge mit allen Metallen, ausser den Alkalien. Die Salze der Dioxycholestensäure sind nur in Benzol, der Oxycholestensäure in Benzol und Aether und der Cholestensäure in Benzol, Aether und Alkohol löslich. Alsdann führt der Autor noch einige Betrachtungen an, welche ihn bewegen, die Formel des Cholesterins abzuändern, und schlägt die folgende

$$C_{25}H_{42}O\,[(C_5H_8)_5\,H_2O]$$

vor. In diesem Falle sind die Zusammensetzungen der Säuren durch $C_{25}H_{40}O_4$, $C_{25}H_{40}O_5$ und $C_{25}H_{40}O_6$ auszudrücken.

---

23. H. Schiff, aus Turin, den 3. Januar 1877.

Lässt man nach G. Mazzara (*Gazz. chim.*) Salicylaldehyd eine halbe Stunde lang mit drei Theilen etwa 40procentiger Salpetersäure kochen, so erhält man ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, welches beim Kochen mit Bariumcarbonat zwei verschiedene Bariumnitrosalicylüre liefert. Zuerst krystallisiren rothgelbe Prismen, 2 H_2O enthaltend, welche einen bei 105—107° schmelzenden, in kleinen, gelben Prismen krystallisirenden Nitrosalicylaldehyd liefern. Das zuletzt anschiessende Bariumderivat enthält dagegen 6 H_2O und liefert kleine Nadeln eines erst bei 123—125° schmelzenden Nitrosalicylaldehyds.

Bichlorkresol, nach Henry durch Einwirkung von PCl_5 auf Salicylaldehyd dargestellt, giebt, nach G. Mazzara, beim Behandeln mit Kaliumalkoholat kein Aethylderivat, sondern es wird Salicylaldehyd regenerirt.

In denjenigen Fällen, in welchen Bleisalze beim Einäschern organischer Substanzen in Sulfat oder Phosphat umgewandelt werden, lassen sich letztere Salze, nach G. Campani, (*Gazz. chim.*) leicht dadurch erkennen und ausziehen, dass man sie durch Kochen mit überschüssigem Jodkalium in Jodblei oder in Kaliumbleijodür überführt.

Nach G. Campani findet sich das Mangan in Pflanzenaschen meist als Phosphat vor. Werden solche Aschen zuerst mit Wasser und dann mit phosphorsäurehaltiger Salpetersäure ausgezogen, so bleibt beim Verdampfen dieser letzteren Lösung ein je nach der

Menge des Mangans amethystfarbiger oder violetter Rückstand. Campani schätzt die Empfindlichkeit dieser Reaction auf etwa $\frac{1}{1000}$.

Zum Nachweis von Pikrinsäure im Bier schüttelt D. Vitali (*Gazz. chim.*) 10 CC. Bier mit 5 CC. Amylalkohol, verdunstet die amylalkoholische Lösung und unterwirft kleine Antheile des Rückstands der Einwirkung von Cyankalium, Schwefelammonium, ammoniakalischem Kupfersulfat und von Kaliumsalzen zur Hervorbringung der bekannten Reactionen der Pikrinsäure.

Einige in der *Gazz. chim.* abgedruckte Bemerkungen von G. Briosi über die Beziehung der Chlorophyllkörner zur Amylumbildung, über Gegenwart grösserer Gerbstoffmengen in den Blättern des Weinstocks und über einen möglichen Zusammenhang zwischen Bildung von Amylum und von Tannin, haben in der vorliegenden Form der Mittheilung lediglich ein pflanzenphysiologisches Interesse.

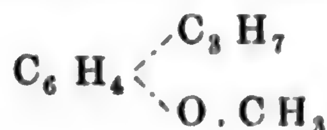
Paternò und Oglialora (*Gazz. chim.*) haben öfters umkrystallisirtes und bei 199—200° schmelzendes Pikrotoxin analysirt und haben dabei Zahlen erhalten, welche zur Formel $C_9H_{10}O_4$ führen, wonach das Pikrotoxin mit Veratrinsäure, Hydrocaffeïnsäure, Everninsäure und Umbellinsäure isomer wäre. Ein bereits von Barth beobachtetes Bromderivat zeigte sich als sehr wenig stabil und im Bromgehalt wechselnd. Beim Kochen mit Alkohol ergiebt dieses Bromderivat eine bromfreie, in Nadeln krystallisirende Substanz, welche sich erst gegen 250° zersetzt. — Wird eine ätherische Pikrotoxinlösung mit Salzsäuregas behandelt, so scheidet sich eine krystallinische Verbindung aus, welche den gewöhnlichen Lösungsmitteln widersteht und erst oberhalb 310° schmilzt. Sie ergab die Zusammensetzung:

$$C_{27}H_{28}O_{11} = 3\,C_{19}H_{10}O_4 - H_2O.$$

Dieselbe, als Pikrotoxid bezeichnete Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von Acetylchlorür auf Pikrotoxin. Die Autoren sind damit beschäftigt die Einwirkung von Baryt und Kalihydrat auf Pikrotoxin zu untersuchen.

Paternò und Spica (*Gazz. chim.*) haben mittelst Cumol aus Cuminsäure (Isopropylbenzol) das Cumophenol $C_6H_4 \langle {C_3H_7 \atop OH}$ dargestellt, indem sie 1 Th. Kaliumcumylsulfat mit 2 Theilen Kaliumhydrat schmolzen und die gebildete Verbindung in der üblichen Weise auszogen und reinigten. Es ist rathsam zu jeder Schmelzung nicht über 150 Gr. des Gemisches zu verwenden. Es wurde 44 pCt. des Cumols an Cumophenol erhalten. Letzteres schmilzt bei 61° und ist zur sog. Ueberschmelzung geneigt, hat nur schwachen Phenolge-

ruch und verändert sich allmälig an der Luft und am Lichte. Es siedet bei 228—229° (corr.) bei 758 Mm. — Methylcumophenat



$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\O.CH_3\end{cases}$$

wurde erhalten, indem man eine methylalkoholische Lösung von Cumophenol und Jodmethyl am Rückflusskühler mit Kalihydrat kochen liess. Es ist ein stark lichtbrechendes Liquidum von Anisgeruch, siedet bei 213—214° (corr.) bei 758 Mm. und hat ein spec. Gewicht von 0.962 bei 0°. Bei Oxydation mit Chromsäuremischung scheint es Anissäure entstehen zu lassen.

Cumylacetat $C_9H_{11}O.C_2H_3O$, aus Cumophenol und Chloracetyl erhalten, siedet bei 244° bei 756 Mm. (corr.) und hat bei 0° ein spec. Gewicht von 1.026. — Die Verfasser sind mit einer analogen Umwandlung des normalen Propybenzols beschäftigt.

Mascazzini und Parodi (*Gazz. chim.*) ist es gelungen auf elektrolytischem Wege Zink in compactem Zustande auf Platin niederzuschlagen und sie verwenden dieses Verhalten, analog dem Luckow'-schen Verfahren, zur quantitativen Bestimmung des Zinks in Zinkerzen. Sie beabsichtigen ihr Verfahren auch auf andere Metalle anzuwenden.

Wird Terpentinöl, unter öfterem Umschütteln mit athmosph. Luft, Monate lang mit Natrium in Berührung gelassen, so verwandelt sich letzteres in das Salz einer eigenthümlichen Säure, welche durch doppelte Umsetzung an andere Metalle gebunden werden kann. G. Papasogli hat die Säure aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Sie ist krystallinisch, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löslich und schmilzt gegen 97°. Analysen sind nicht ausgeführt worden. — Demselben Autor ist es nicht gelungen aus Tetrabromtereben $C_{10}H_{12}Br_4$ das Brom durch Natrium abzuscheiden. Letzteres wirkt nur sehr unvollständig und langsam auf die Bromverbindung ein. — Aus kryst. $C_{10}H_{16}HCl$ wurde durch Einwirkung von Chlor bis zu anfangender Schmelzung die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl, HCl$ dargestellt, welche aus Alokohol umkrystallisirt bei etwa 107° schmilzt. — Der Schmelzpunkt des Bromwasserstoff-Terpentinöls $C_{10}H_{16}HBr$ wurde zu 80° bestimmt. — G. Papasogli ist der Ansicht, dass diejenigen Wirkungen des Terpentinöls, welche man bis jetzt als auf Ozonbildung beruhend betrachtet habe, vielmehr der Bildung von Oxyden des Stickstoffs zuzuschreiben seien. Die Bildung dieser Oxyde werde dadurch begünstigt, dass Stickstoff und Sauerstoff von Terpentinöl in grosser Menge absorbirt werden. Durch Phosphor erzeugtes und mit Wasser und Kalilauge gewaschenes Ozon werde durch Terpentinöl vielmehr zerstört.

A. Cossa hat das Ebullioscop von Malligand bezüglich seiner alkoholometrischen Angaben mit denjenigen eines geprüften Alkoholometers und, für Weine, mit den nach der Destillationsmethode erhaltenen Werthen verglichen und dabei technisch hinlänglich genaue Resultate erhalten. Er ist indessen der Ansicht, dass aus verschiedenen Gründen dennoch die Destillationsmethode in der Alkoholometrie unbedingt verzuziehen sei.

Das 11. und 12. Heft des IX. Bandes der *Enciclopedia chimica* enthält eine von Ihrem Correspondenten verfasste und bis in die letzte Zeit vollständige Monographie der Salicylverbindungen.

Eine Abhandlung von L. Gabba und O. Textor über den Einfluss des Wassers in der Seidenindustrie hat mehr ein rein technisches Interesse. Die Abhandlung enthält reichliche Analysen von Wasser und von bezüglichen Rohprodukten.

N. Tessari giebt in einer besonderen Abhandlung die ausführliche Darlegung eines Planes für einen auf modernen Principien basirten chemischen Unterricht an höheren Realschulen, wie er ihn in der betreffenden Anstalt in Rovereto (Wälschtyrol) zur Ausführung bringt.

24. R. Gnehm, aus Zürich, Januar 1877.

Sitzungen der chemischen Gesellschaft am 20. November und 18. Dezember 1876.

Hr. Lunge zeigte mehrere Proben von Hartglas vor und suchte die Widerstandsfähigkeit derselben gegen plötzlich eintretende grössere Temperaturdifferenzen nachzuweisen. In einem Glase von der Form des gewöhnlichen Tischglases konnte Wasser über freier Gasflamme zum Kochen gebracht werden; das kochende Wasser entfernt und rasch durch frisches Brunnen- oder Schneewasser ersetzt, brachte dem Glase keinen Schaden bei. Durch Stoss etc. scheinen diese Gläser leichter zerstörbar zu sein.

Hr. E. Schulze theilte aus einer Untersuchung über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Runkelrüben, welche er in Verbindung mit Hrn. A. Urich ausgeführt hat, Einiges mit. Der Zweck der Untersuchung war, möglichst vollständigen Aufschluss über die Verbindungsformen, in denen der Stickstoff in den Runkelrüben enthalten ist, zu gewinnen und zugleich auch die einzelnen stickstoffhaltigen Stoffe wenigstens annähernd der Quantität nach zu bestimmen.[1]) Der

[1]) Die Untersuchung erstreckte sich ferner auch auf die Umwandlungen, welche die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Rübenwurzeln im 2. Vegetationsjahre (während des Austreibens der Rüben) erleiden. Ein ausführliches Referat über die gesammten Resultate wird in den „Landwirthsch. Versuchsstationen", Bd. XX publicirt werden.

Saft der untersuchten Rüben enthielt neben Eiweissstoffen, Nitraten, Spuren von Ammoniaksalzen und Betain in relativ beträchtlicher Menge ein Glutaminsäure-Amid. Dasselbe liess sich nicht direct gewinnen (der Rübensaft sowohl, als die Diffusate aus demselben gaben beim Eindampfen auf ein geringes Volumen bei wochenlangem Stehen nur Salpeter-Krystalle); auf sein Vorhandensein war jedoch aus dem Umstande zu schliessen, dass aus dem zuvor mit HCl gekochten Rübensafte Glutaminsäure dargestellt werden konnte.[1])

Die letztere zeigte jedoch in ihrem Verhalten einige Verschiedenheiten von der aus Eiweissstoffen dargestellten Glutaminsäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 188 bis 190^0, während die von Ritthausen aus Kleberproteïnstoffen, Legumin oder Conglutin erhaltene Glutaminsäure schon zwischen 135 und 140^0 schmolz. Ferner krystallisirte sie in der Regel in kleinen farblosen Blättchen, welche nicht regelmässig ausgebildet waren — also in einer Form, welche für Glutaminsäure aus Eiweissstoffen bis jetzt nicht beobachtet zu sein scheint. Diese Blättchen verwandelten sich aber beim Umkrystallisiren zuweilen in grössere, regelmässig ausgebildete, glänzende Tafeln, welche nach einer Bestimmung des Hrn. A. Arzruni in Strassburg dem rhombischen Systeme angehören. Aus unreinen Lösungen krystallisirte die Säure meistens in solchen Tafeln und neben denselben wurden zuweilen auch Tetraeder beobachtet, welche aber beim Umkrystallisiren in andere Formen übergingen (nach Ritthausen's Angaben krystallisirt die aus Eiweissstoffen dargestellte Glutaminsäure in rhombischen Oktaedern und Tetraedern, welche beim Umkrystallisiren häufig in unregelmässigere rhombische Krystalle übergehen).

Im Hinblick auf die beobachteten Verschiedenheiten glaubten die Verfasser anfangs, dass die von ihnen erhaltene Amidosäure mit Glutaminsäure nur isomer, nicht identisch sei. Indessen zeigten die salzsaure Verbindung der Säure und das zweibasische Baryumsalz derselben die Eigenschaften, welche Hlasiwetz und Habermann für die entsprechenden Glutaminsäure-Verbindungen angegeben haben und auch das Kupfersalz zeigte grosse Aehnlichkeit mit dem einen der von Ritthausen beschriebenen Kupfersalze der Glutaminsäure.

Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, behandelten die Ver-

---

[1]) Die Abscheidung derselben wurde in folgender Weise ausgeführt: Der Rübensaft wurde mit Bleiessig ausgefüllt, das Filtrat mehrere Stunden mit HCl gekocht und dann mit Bleiessig oder Bleizucker-Lösung im Ueberschuss versetzt. Das Filtrat von Chlorblei wurde mit viel Alkohol vermischt. Es schied sich glutaminsaures Blei aus, gemengt mit Chlorblei und einer ganz geringen Menge von asparaginsaurem Blei. Die Bleisalze wurden durch H_2S zersetzt, das Filtrat vom PbS (nach Entfernung der vorhandenen HCl vermittelst Ag_2O) auf ein geringes Volumen verdunstet. Glutaminsäure schied sich in Krystallkrusten aus. Die Mutterlauge lieferte ein wenig Asparaginsäure. Zur Reinigung wurde die Glutamin- in das Cu-Salz verwandelt und letzteres durch H_2S zersetzt.

fasser die Amidosäure mit HNO_2 und reducirten die entstandene Oxysäure mit HJ[1]). Wenn der fragliche Körper Glutaminsäure war, so musste er bei solcher Behandlung normale Brenzweinsäure liefern[2]); lag dagegen eine mit Glutaminsäure nicht identische, sondern nur isomere Verbindung vor, so war zu erwarten, dass statt der normalen Säure eine andere Brenzweinsäure erhalten würde. Die Verfasser konnten nur eine beschränkte Menge von Material für den Versuch verwenden; sie vermochten aber doch mit Hülfe der Angaben, welche Markownikoff vor Kurzem für die Eigenschaften der vier verschiedenen Brenzweinsäuren gemacht hat[3]), zu constatiren, dass die in der beschriebenen Weise erhaltene Verbindung normale Brenzweinsäure war. Dieselbe besass den Schmelzpunkt und die Krystallform der normalen Säure und auch das Zinksalz zeigte die höchst charakteristischen Eigenschaften des von Markownikoff beschriebenen normalen, brenzweinsauren Zinkes.

Daraus folgt also, dass die fragliche Amidosäure normale Amidobrenzweinsäure oder Glutaminsäure war. Dass dieselbe einen höheren Schmelzpunkt zeigte, als die aus Eiweissstoffen dargestellte Glutaminsäure, hat vielleicht seinen Grund in einer grösseren Reinheit der untersuchten Krystalle.

Im Rübensaft war die Glutaminsäure nicht in freiem Zustande und auch nicht in Form von Salzen vorhanden; denn es wurde keine Glutaminsäure erhalten, als der Saft, ohne zuvor mit HCl gekocht zu sein, in der früher beschriebenen Weise verarbeitet wurde. Das Kochen mit HCl war also nöthig, um die Glutaminsäure ausfällbar zu machen. Da nun unter der Einwirkung der HCl gleichzeitig ein Ammoniaksalz entstand, so ist die Annahme berechtigt, dass ein Amid der Glutaminsäure im Rübensaft vorhanden war. Am wahrscheinlichsten ist es wohl, dass eine dem Asparagin homologe Verbindung von der Formel $C_5H_8NO_3 . NH_2$ (Glutaminsäure-Amid oder Glutamin) sich vorfand. Allerdings ist diese Verbindung bis jetzt noch nicht dargestellt worden[4]); die Möglichkeit ihrer Existenz kann aber wohl nicht bezweifelt werden. Sie scheint in Wasser leicht löslich zu sein, da es nicht gelang, sie aus dem Rübensaft oder aus den Diffusaten desselben durch Krystallisation zu gewinnen.

Wenn man annimmt, dass das beim Kochen des Rübensaftes mit HCl gebildete Ammoniak ausschliesslich durch Zersetzung des Glut-

---

[1]) Dieser Versuch wurde unter Mitwirkung von Hrn. J. Barbieri ausgeführt.

[2]) Nach den Untersuchungen Markownikoffs, Annal. Chem.-Pharm., Bd. 182, 3. Heft.

[3]) A. o. a. O.

[4]) Bei der Behandlung von Glutaminsäure-Aethyl-Aether mit Ammoniak erhielt Habermann nicht Glutamin, sondern Glutimid-$C_5H_8N_2O_2$ (Annal. Chem. Pharm., Bd. 179, S. 248).

amins entstanden ist[1]), so kann man aus der Menge des ersteren die vorhanden gewesene Glutamin-Menge berechnen. Die Rechnung ergab, dass der Saft der für die Untersuchung verwendeten Rüben durchschnittlich 0.45 pCt. Glutamin enthielt. Es würden dann 40 bis 45 pCt. vom Gesammtstickstoff des Saftes auf das genannte Amid fallen.

Der Vortragende erinnerte schliesslich daran, dass Scheibler schon vor längerer Zeit aus der Zuckerrüben-Melasse ausser Asparaginsäure auch eine Säure von der Zusammensetzung der Glutaminsäure dargestellt hat[2]). Er scheint aber die Eigenschaften derselben bis jetzt nicht genau untersucht zu haben.

Herr Ed. Schaer berichtete über einige namentlich den Aggregatzustand, die Löslichkeitsverhältnisse und den Geschmack betreffende Unterschiede der im Handel vorkommenden und medizinisch verwendeten Salicylsäuren und wies eine Reihe von Präparaten vor, darunter die in neuester Zeit auf den Präparatenmarkt gelangte, durch Dialyse gereinigte Salicylsäure von sehr schönem Aussehen und grosser Reinheit, sowie eine durch Anwendung überhitzten Wasserdampfes sublimirte Säure von schön krystallinischer Structur. Letztere Reinigungsmethode scheint behufs Trennung reiner flüchtiger Verbindungen aus unreinen Gemischen mehr und mehr an Bedeutung zu gewinnen; sie wurde von dem Vortragenden durch Vorweisung eines weiteren Präparates illustrirt, welches eine Probe blendend weissen, dem Caffein ähnlich krystallisirten Bergaptens darstellte, die jenem Principe gemäss von Staatsapotheker P. Perrenoud in Bern nach besonderer Methode rein isolirt und freundlichst mitgetheilt worden war.

Schliesslich wurde nach gedrängtem historischen Rückblick auf die Einführung der Salicylsäure und ihrer Verbindungen in die Heilkunde auf einige noch offene Fragen hinsichtlich der antiseptischen und antipyretischen Wirkungen der Säure und ihrer Salze hingewiesen.

Herr W. Knecht hat im Laboratorium des Hrn. V. Meyer die merkwürdige Substanz darzustellen versucht, welche Natanson durch trockene Destillation der von ihm aus Aethylenchlorid und wässerigem Ammoniak erhaltenen Ammoniumbase gewonnen und Acetylamin genannt hat. Auf Grund vollständiger Analysen sowie der Dampfdichtebestimmung hatte Natanson diesem Körper die Formel C_2H_5N ertheilt, welche man weiter in

$$C_2H_3 - NH_2 \quad \text{oder} \quad NH <> C_2H_4$$

hätte auflösen können. Auf jeden Fall musste es höchst auffällig erscheinen, dass ein Körper von so einfacher Zusammensetzung den von

[1]) Dass diese Annahme nicht streng richtig ist, ergiebt sich daraus, dass der Rübensaft neben Glutaminsäure eine ganz geringe Menge von Asparaginsäure lieferte — was auf einen geringen Asparagin-Gehalt des frischen Saftes schliessen lässt.

[2]) Diese Berichte, Bd. 2, S. 296.

Natanson beobachteten hohen Siedepunkt 218° C. zeigen sollte, während das, nur durch eine Differenz von H_2 in seiner Zusammensetzung von ihm unterschiedene Aethylamin bei mässiger Zimmerwärme gasförmig ist. (S. P. 18° C.) Hrn. Knecht ist es nicht gelungen, Natanson's Angaben zu bestätigen, obwohl er genau nach dessen Vorschrift arbeitete. Das durch trockene Destillation gewonnene basische Oel ging zwar bei der Darstellung ungefähr zwischen 200 und 230° über, aber als es, von dem reichlich gebildeten Ammoniak befreit und getrocknet, nochmals rectificirt wurde, zeigte es sich, dass dasselbe eines constanten Siedepunktes völlig entbehrte; es begann schon bei ca. 120° zu sieden, während der Siedepunkt schliesslich weit über 300° stieg. Dabei bräunte es sich und gab Ammoniak aus. Je öfter es rectificirt wurde, desto mehr schrumpften die um 220° siedenden Antheile zusammen, und bald ging nur ein äusserst geringer Theil des ganzen bei sehr rasch steigendem Thermometer zwischen 200 und 230° über. Es ist danach wohl sehr wahrscheinlich, dass das von Natanson für einheitlich gehaltene Produkt eine complicirte Mischung von Basen war, welche wohl jedenfalls den Produkten der Einwirkung des Ammoniaks auf das Aethylenbromid nahe stehen.

Herr Zetter beschäftigt sich im Universitätslaboratorium mit Untersuchungen über das Phenanthren. Er hat mit dem Studium der Halogenderivate dieses Körpers begonnen. Zunäahst erhielt er bei erschöpfender Chlorirung einer Eisessiglösung des Phenanthrens in der Kälte die nadlig krystallisirte Verbindung $C_{14}H_8Cl_2 . Cl_4$, welche also ein Additions- und Substitutionsprodukt vorstellt und ihr Analogon beim Anthracen findet. Weitere Mittheilungen sollen bald folgen. Ebenso sind das Anthracen, Anthrachinon und Alizarin auf die höher halogenirten Derivate in Untersuchung genommen.

Einige andere Vorträge von Hrn. V. Meyer über einen „Vorlesungsversuch“ etc. und von Hrn. W. Weith sind in den Berichten erschienen oder werden von den HH. Verf. der Gesellschaft direct mitgetheilt werden.

---

25. A. Henninger, aus Paris, 13. Januar 1877.

Akademie, Sitzung vom 11. December.

Hr. E. Peligot veröffentlicht Studien über die Zusammensetzung des antiken Glases und Krystallglases. Die Analyse verschiedener Glasgegenstände, welche bei Autun aufgefunden wurden und wahrscheinlich aus dem zweiten Jahrhundert stammen, ergab folgende Resultate:

Kieselsäure	66.7	67.4	70.9	69.4
Kalk	5.8	2.7	7.9	7.1
Thonerde, Eisen- und Manganoxyd	2.8	5.4	4.5	2.8
Natron und Kali	24.7	24.5	16.7	20.7
	100.0	100.0	100.0	100.0

Fast alle analysirten Gläser enthalten gleichzeitig Kali und Natron, ein Beweis, dass die Asche von Seepflanzen zu ihrer Bereitung gedient hat. Im Vergleich mit den heutigen Glasarten sind die antiken sehr kalkarm, und überdies findet sich dieser Kalkgehalt so zu sagen zufällig in dem Glase, denn nirgendswo ist in den alten Beschreibungen der Glasbereitung von einem directen Kalkzusatz die Rede. Die Alten stellten das Glas durch Zusammenschmelzen gewisser Sandarten mit Salpeter oder Asche dar und diese unreinen Materialien führten selbst den Kalk, der zur Erzeugung eines haltbaren Glases nöthig ist, in die Mischung ein.

Was das antike Krystallglas anbelangt, so zeigt Hr. Peligot durch rationelle Interpretation der Texte, dass das bleihaltige Glas der Alten den Namen Krystall nicht verdient. Kein Text kann beweisen, dass diese Gläser neben Bleioxyd Kali enthielten und folglich eine dem Flint-Glas der Engländer ähnliche Zusammensetzung besassen; es ist im Gegentheil sehr wahrscheinlich, dass sie einfach durch Bleisilicate gabildet waren.

Gestützt, theils auf ältere, theils auf neuere Untersuchungen, hat Hr. E. Fremy eine Methode der Analysen der Pflanzengewebe ersonnen, welche eine Bestimmung der Pectinsäure, Pectose, Cellulose, Paracellulose, Metacellulose, Cutose und Vasculose durch rationelle Anwendung folgende Reagentien gestattet.

Verdünnte kalte Salzsäure, welche die Pectinsäure in Freiheit setzt; letztere kann alsdann leicht durch Alkalien bestimmt werden. Verdünnte heisse Salzsäure, welche die Pectose in Pectin überführt; dieses wird durch Alkohol gefällt.

Schweitzer'sches Reagenz zum Auflösen der Cellulose.

Heisse Salzsäure macht die Paracellulose in dem Schweitzer'schen Reagenz löslich.

Schwefelsäure bringt die drei Celluloseàrten in Lösung; da die beiden ersten direct ermittelt wurden, ergiebt sich die Metacellulose aus der Differenz.

Verdünnte heisse Kalilauge löst die Cutose.

Kalilauge unter Druck löst auch die Vasculose.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt die Vasculose in eine in alkalischen Flüssigkeiten lösliche Substanz.

Hr. A. Wurtz hat zufällig die freiwillige Umwandlung des Aethylenoxyds in einen polymeren Körper betrachtet. Dieser bildet eine warzige, weisse Krystallmasse, die bei 56° schmilzt; er ist in

Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Er reducirt die Fehling'sche Lösung nicht. Seine Zusammeusetzung entspricht der Formel $C_2 H_4 O$. Bis jetzt war es nicht möglich die Bedingungen zu findnn unter denen das Aethylenoxyd sich polymerisirt. Hr. Barré hat beobachtet, dass bei dem Bruch von Stahlschienen oder Stahlaxen aus Siemens- oder Bessemer-Stahl sehr deutliche Mengen Ammoniak entweichen.

Hr. P. Picard hat nach dem von ihm vor Kurzem beschriebenen Verfahren den Harnstoff oder vielmehr die durch das Millon'sche Reagenz zersetzbare Substanz in dem arteriellen und venösen Blute bestimmt. Entzieht man einem kräftigen Hunde gleichzeitig aus der Carotide und der Cruralvene Blut und analysir es sofort, so findet man

Arterielles Blut	1.45 Grm. Harnstoff pro 1000 Grm.
Venöses Blut	0.80 - - - - -

Bei abgeschwächten Thieren fällt die Differenz kleiner aus. Das arterielle Blut enthält daher eine Substanz, die in den Capillaren verschwindet; dieselbe ist in der That sehr unbeständig, denn sie zersetzt sich sehr bald freiwillig. So wurden bei der Analyse desselben arteriellen Blutes folgende Zahlen gefunden.

Sogleich nach dem Austritt aus der Ader	0.8 Grm. Harnstoff pro Liter
Nachdem das Blut eine Stunde gestanden	0.6 - - - -

Nach weiterem vierundzwanzigstündigem Stehen hatte der Harnstoffgehalt nicht mehr abgenommen.

Wenn die Analyse des Blutes zwanzig Minuten nach seinem Austritt aus der Ader vorgenommen wird, so ergiebt sich keine Differenz zwischen dem Harnstoffgehalt des arteriellen und venösen Bluts. Hr. Picard nimmt nun an, dass der durch das Millon'sche Reagenz zersetzbare Körper, welcher beim Stehen des Blutes nicht verschwindet, Harnstoff ist; über die Natur der zweiten Substanz kann er bis jetzt keine Angaben machen.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 15. December.

Hr. Friedel zeigt im Namen des Hrn. Monnier eine sehr sinnreiche Anordnung der Reactionen der Oxyde und Säuren vor. Ein Kreissector trägt unter einander geordne tdie Namen der Reagentien; derselbe kann sich über einen in viele Sectoren eingetheilten Kreis bewegen, in welche, den Eintheilungen des beweglichen Sectors entsprechend, die Reactionen der verschiedenen Oxyde und Säuren eingeschrieben sind. Gleichzeitig ist bei gefärbten Niederschlägen die Farbe aufgemalt.

Die HHrn. Delachanal und Mermet haben in dem Destillationsrückstande von Zink unbekannten Ursprungs ziemlich beträchtliche Mengen Gallium aufgefunden.

Hr. Lecoq de Boisbaudran theilt der Gesellschaft mit, dass er mit der Bereitung einer grösseren Menge Galliums beschäftigt sei und beobachtet habe, dass bei dem Rösten der Blende das Gallium sich nicht verflüchtigt und dass sogar eine grosse Menge Indium in dem Röstrückstande verbleibt. Wird dieser mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure behandelt, so geht nur Zink in Lösung und die ganze Menge des Galliums verbleibt als basisches Salz in dem Rückstande nnd wird alsdann nach den früher beschriebenen Methoden gewonnen.

Hr. A. Gautier beschäftigt sich schon seit längerer Zeit mit den Verfälschungen der Weine, und hat hierüber der Gesellschaft mehrere Mittheilungen gemacht; heut bespricht er den Wasserzusatz zum Weine und die Verfahren, welche den Analytiker in den Stand setzen, zu entscheiden, ob ein Wein gewässert worden oder nicht. Die Frage ist sehr complexer Natur und müssen zu ihrer Lösung folgende Factoren in Betracht gezogen werden: 1) Gewicht des festen Rückstandes, 2) Alkoholgehalt, 3) Glyceringehalt, 4) Vergleichung der gefundenen Resultate mit der Zusammensetzung eines unverfälschten Weines, der von derselben Traubenart abstammt und aus demselben Jahrgang ist. Der feste Rackstand bildet das sicherste Merkmal; seine Bestimmung erfordert daher grosse Genauigkeit. Hr. Gautier verwirft die bisher üblichen Methoden und befolgt das Verfahren von Hrn. Magnier de la Source, welches im Abdampfen kleiner Weinmengen (1—2 Grm.) bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume besteht. Hr. Gautier hat sorgfältig die Veränderungen studirt, die der feste Rückstand des Weins beim Gypsen, Klären, Versetzen mit Alkohol etc., (alles Operationen, welche nicht als Verfälschungen zu betrachten sind) erleidet. Ich kann hier nicht auf die Einzelheiten der Arbeit eingehen und muss den Leser, welchen der so schwierige Theil der analytischen Chemie, die Erkennung der Verfälschungen des Weins näher interessirt, auf die Abhandlungen des Hrn. Gautier in dem Bulletin de la Société chimique oder auf ein Werkchen, welches derselbe Gelehrte [1]) vor Kurzem veröffentlicht hat, verweisen. Er wird darin die Beschreibung analytischer Methoden finden, welche Hrn. Gautier eigen sind und einen grossen praktischen Werth darbieten.

Hr. Terreil beschreibt ein Verfahren, dessen er sich seit einiger Zeit bedient um die künstliche Färbung des Weins zu erkennen; er versetzt den Wein mit einer vernünnten Lösung von Magnesiumsulfat, fügt darauf Kaliumbicarbonat hinzu und erwärmt gelinde. Das niederfallende Magnesiumcarbonat reisst den Farbstoff des Weins mit und nimmt bei natürlichem Wein eine schiefergraue Farbe an. Je

[1]) Sophistications des vins, par A. Gautier.

nachdem nun die Farbe des Niederschlages grünlich, bläulich, violett etc. oder die darüberstehende Flüssigkeit verschiedenartig gefärbt ist, kann man auf die Gegenwarl dieses oder jenes fremden Farbstofis schliessen.

Akademie, Sitzung vom 18. December.

Hr. Vignon hat früher gezeigt, dass der Mannit durch Zusatz von Borax starkes Rotationsvermögen nach rechts erlangt; Hr. Bouchardat hat später dargethan, dass Natron ebenfalls dem Mannit Drehungsvermögen; jedoch nach links verleiht und dass der Mannit selbst nicht inactiv, sondern linksdrehend, (wenn auch nur schwach) ist.

Die HHrn. A. Müntz und E. Aubin haben nun gefunden, dass viele Salze ähnlich wie Borax wirken und den Mannit rechts drehend machen; die Wirkung dieser Salze ist nur vorübergehend, und nach ihrer Entfernung ist der Zucker von neuem fast inactiv geworden.

Ferner wurden die durch Hydrogenation der verschiedenen Zuckerarten $C_6 H_{12} O_6$ dargestellten Mannite einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Dazu dienten Mannit aus 1) inactivem Traubenzucker von Mitscherlich durch Erhitzen von Rohrzucker mit Wasser auf 160° dargestellt, 2) Invertzucker, 3) gewöhnlicher Traubenzucker, 4) Levulose aus Invertzucker, 5) linksdrehende Glycose aus Inulin.

Alle diese Mannitsorten verhielten sich bei Gegenwart von Borax oder Natron in gleicher Weise gegen das polarisirte Licht, sie lieferten denselben Nitromannit, müssen folglich als identisch betrachtet werden.

Hr. Corenwinder macht eine Mittheilung über die Gegenwart des Zuckers in den Blättern der Zuckerrübe; nach seinen Versuchen ist der reducirende Zucker (Glycose) besonders in der Rippen angehäuft, welche 1.61 pCt. enthalten; die übrigen Blatttheile sind sehr zuckerarm. Rohrzucker scheint sich in den Rübenblättern nicht vorzufinden.

Nach Versuchen der HHrn. C. Bernard und L. Ehrmann ist Magnesia in Zuckerlösung unlöslich und diese Eigenschaft erlaubt mittelst Zuckerlösung Magnesia und Kalk zu trennen. Magnesia kann bei der Zuckerbereitung den Kalk vollkommen ersetzen; die erhaltenen Produkte sind von ebenso guter Qualität und die Unlöslichkeit der Magnesia in den Zucksäften macht die Anwendung der Kohlensäure überflüssig.

Akademie, Sitzung vom 27. December.

Hr. Berthelot macht praktische Angaben über die Methode, welche er zur Analyse der pyrogenetischen Gase anwendet.

I. Untergeordnete Bestandtheile. Schwefelwasserstoff und Kohlensäure werden durch Kupfersulfat und Kali, oder zusammen durch Kali, Sauerstoff durch Pyrogallol oder Phosphor, Wasserdampf durch Chlorcalcium, Schwefelkohlenstoffdampf durch ein Stück festes Kali, welches man einen Augenblick in Alkohol getaucht, entfernt. Stickstoff findet sich als Rückstand bei einer eudiometrischen Analyse.

II. Kohlenwasserstoffe. 1) Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und Acetylenreihe, welche mehr als 2 Atome Kohlenstoff enthalten, werden durch Behandeln des Gasgemenges mit $\frac{1}{20}$ Volumen gekochter Schwefelsäure entfernt. Nach einminütigem Schütteln misst man die Absorption und versichert sich, dass keine schweflige Säure entstanden.

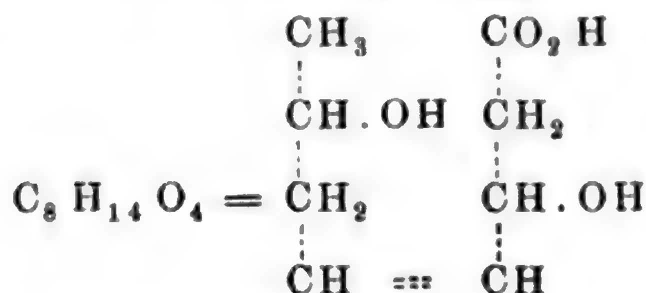
2) Aethylen und Acetylen werden durch Schütteln mit $\frac{1}{10}$ Vol. gekochter Schwefelsäure während $\frac{1}{4}$ Stunden absorbirt. — Acetylen allein wird durch Absorption mittelst ammoniakalischen Kupferchlorürs bestimmt, natürlich indem man das gleichzeitig in Lösung gegangene Kohlenoxyd berücksichtigt.

3) Benzol und analoge Körper werden durch rauchende Salpetersäure entfernt. Als Controlle dieser Versuche lässt man Brom auf das von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreite Gasgemenge einwirken; die hierdurch erzeugte Absorption muss der Summe der bei Schwefelkohlenstoff, Aethylen- und Acetylen- und Benzolkohlenwasserstoffen beobachteten Absorptionen gleich kommen.

4) Kohlenoxyd wird durch saures Kupferchlorür entfernt.

5) Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoffen; man analysirt ihn im Eudiometer.

Hr. A. Wurtz beschreibt das Condensationsprodukt des Aldols, $C_8H_{14}O_3$; es ist von aldehydartiger Natur und geht bei der Oxydation durch Silberoxyd oder Kaliumpermangat in eine Säure



über, die prächtige Krystalle bildet.

Das Condensationsprodukt bezeichnet Hr. Wurtz mit dem Namen Dialdan und die Säure mit Dialdansäure. Beide Körper habe ich schon früher erwähnt. (Diese Berichte, VIII, 1196.)

Hr. A. Laillier schlägt vor, bei der Bestimmung des Klebers im Mehle denselben im trockenen Zustande, und nicht wie bis jetzt üblich, feucht zu wiegen; letzterer Gebrauch kann gänzlich falsche Resultate liefern.

Nach Experimenten des Hrn. A. Rabuteau wirkt Aethylbromid auf den thierischen Organismus ebenso energisch anesthesisch wie Chloroform; es scheint letzterem vorzuziehen zu sein, da es durchaus nicht die ätzenden Eigenschaften des Chloroforms besitzt.

Das Bromäthyl wird vollständig durch die Athmungsorgane eliminirt, denn der Harn enthält kaum Spuren davon.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. Januar.

In dieser Sitzung wurden die Wahlgeschäfte erledigt; es kam nichts Chemisches zur Sprache. Ernannt wurden: die Herren

Debray, Präsident.
Fordos und Wurtz, Vice-Präsidenten,
de Clermont und Willm, Secretaire,
Millot und Terreil, Vice-Secretaire.
Cloëz, Deponilly, Gautier, Poirrier und Riban, Ausschussmitglieder.

Die Nummer des Bulletin de la Société chimique vom 20. December enthält eine vorläufige Notiz des Hrn. Bohuslaw Rayman über Condensationsprodukte der Orthoderivate der Homologen des Benzols.

Zuerst wurden grössere Mengen reinen Orthoxylols aus Jodmethyl, Orthobromtoluol und Natrium unter Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel bereitet. Das Orthobromtoluol war durch mehrmaliges Behandeln des flüssigen Bromtoluols mit Natrium dargestellt worden; Natrium greift nämlich nach Versuchen des Hrn. Boerenstein Parabromtoluol bedeutend leichter an als Orthobromtoluol, und es gelingt letztere Substanz nach diesem Verfahren in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Das daraus bereitete Orthoxylol gab bei der Oxydation keine Spur Terephtalsäure.

Orthoxylol, bei Siedehitze gechlort, liefert ein bei 197—199° siedendes Orthotolylchlorid $C_6\,H_4 \langle {CH_2\,Cl \atop CH_3}$; in untergeordneter Menge erhält man gleichzeitig eine bei 103° schmelzende und gegen 225° unter Zersetzung siedende Substanz, welche nach der Analyse Tolylendichlorid $C_8\,H_8\,Cl_2$ darstellt; endlich wurde in dem Rohprodukt noch ein drittes bei 83° schmelzendes Chlorid aufgefunden.

Hr. Rayman hat nun versucht, von dem Mono- oder Dichlorid Salzsäure oder Chor abzuspalten, und auf diese Weise die beiden Seitenketten zu vereinigen, ist jedoch bis jetzt noch nicht zu dem gewünschten Resultate gelangt; er hat diese vorläufige Notiz nur veröffentlicht, um sich das fernere Studium des Gegenstandes zu sichern.

Auf eine Abhandlung des Hrn. Aymonnet „Ueber den Zusammenhang zwischen den chemischen Aequivalenten und dem Absorptionsvermögen der Körper für die Wärme“ muss ich verweisen. —

Die HHrn. P. Champion und H. Pellet beschreiben ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Arseniks. Das Metalloïd wird als Sulfid gefällt, in Ammoniak aufgelöst, mit Essigsäure schwach übersättigt und mit Jod titrirt; als Indicator dient Stärkelösung. 1 Gr. verbrauchtes Jod entspricht 0.166 Gr. Arsenik.

26. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 184, Heft 1 u. 2.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:

Wallach, O. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide. S. 1.

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf gewöhnliche Säureamide. S. 6.

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide der Oxalsäurereihe. S. 33.

1) Verhalten des Diäthyloxamids. S. 33.

2) Wallach, O. und Böhringer, A. Verhalten des Dimethyloxamids. S. 50.

3) Wallach, O. und West, P. Ueber Aethyl- und Methyloxamethan und das Verhalten des Methyläthyloxamids. S. 57.

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren. S. 77.

4) Wallach, O. und Hoffmann, Meinhard. Ueber das Verhalten von Benzanilid, Acetanilid und Acetäthylamid gegen Phosphorpentachlorid. S. 79.

Wöhler, F. Notiz über das Verhalten des Palladiums in der Alkoholflamme. S. 128.

Philipp, Jul. Ueber die Constitution des Ultramarins. S. 132.

Zagoumenny, Al. Ueber einige Derivate des Desoxybenzoïns. S. 163.

Derselbe. Ueber die Bildung des Diphenylcarbinols und einige Derivate desselben. S. 174.

Jacobsen, Oscar. Ueber die Bestandtheile des Steinkohlentheercumols und ihre Trennung. S. 179.

Heumann, Dr. Karl. Beiträge zur Theorie leuchtender Flammen. (Vierte Abhandlung.) S. 206.

Benedikt, Dr. Rudolf. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromphloroglucin. S. 255.

II. Archiv der Pharmacie.

(Bd. VI, Heft 6.)

Hilger, A. Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen. S. 481.

Gautier, Arm. Ueber die betrügerische Färbung der Weine. S. 486.

Ripping, A. Ueber künstliches Kirschlorbeerwasser. S. 526.

Markoe, G. F. H. Neue Methode zur Bereitung von Phosphorsäure. S. 531.

Kingzett, Chr. T. Ist Ozon ein Begleiter der Oxydation ätherischer Oele? S. 539.

III. Neues Repertorium für Pharmacie.
(Bd. 25, Heft 10.)

Hesse, O. Studien über das Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloïde. S. 577.
Derselbe. Ueber das Verhalten des Phenols zu einigen Chinaalkaloïden. S. 610.
Derselbe. Bemerkungen über Cynanchol. S. 614.
Arzruni, Dr. A. Ueber das Safrol. S. 615.
Derselbe. Ueber den sogenannten „octaëdrischen" Borax. S. 622.

IV. Dingler's Polytechnisches Journal.
(Bd. 222, Heft 5.)

Boussigault's Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Stahl und Stabeisen. S. 447.
Wolters, J., Fabrikationschef auf den Werken der Gesellschaft Providence im Bassin von Charleroi. Studien über die Darstellung eines weissen Roheisens für Sehne aus oolithischen Erzen des Grossherzogthums Luxembourg. (Fortsetzung.) S. 449.
Verbrennungstemperatur der Gichtgase S. 449. Bestimmung der empfangenen und verbrauchten Wärme im Hohofen S. 451. Bestimmung des Gewichtes äquivalenter Chargen, die sich ohne Veränderung des Hohofenganges substituiren S. 460.
Schnacke, Dr. A., in Gera, Reuss j. L. Das Polarisationsinstrument und das Wasserlein'sche Saccharimeter. S. 462.
Muencke, Rob. Bürettenstativ. S. 465.
Tieftrunk, Dr., Chemiker des städtischen Gaswerkes in Berlin. Ueber Leuchtgas. S. 466.
Rosenstiehl, A. Ueber das nitrirte Alizarin. S. 472.
Gautier, A. Ueber die betrügerische Färbung der Weine. (Schluss.) S. 475.

Heft 6.

Wolters, J., Studien über die Darstellung eines weissen Roheisens für Sehne aus oolithischen Erzen des Grossherzogthums Luxemburg; (Schluss). S. 539.
Dürre, Prof. Dr., Schwefligsäure-Eismaschine für die künstliche Eisbahn (Glaciarium) zu Chelsea. S. 555.
Tieftrunk, Dr. Ueber Leuchtgas (Schluss). S. 558.
Muencke, Rob., Gebläselampen mit erwärmter Luft. S. 565.
Jurisch, Konrad, Dr., Ueber Deacon's Chlorbereitung; Widnes (Lancashire, England). S. 567.

V. Bulletin de la societé chimique de Paris.
(Tome XXVI, No. 12.)

Fordos, Sur la recherche de la fuchsine dans les vins (deuxième note). P. 530.
Réyman, Bohuslaw, Sur le produits de condensation des ortho-homologues de la benzine (note préliminaire). P. 532.
Aymonnet, Rapport entre les équivalents chimiques et les pouvoirs absorbants de corps par la chaleur. P. 535.
Clève, P., Sur la naphtaline dichlorée, qui correspond á l'acide nitro-naphtylsulfureux. S. 540.
Champion, P. et Pellet, H., Dosage de l'arsenic par les liqueurs tirées. P. 541.

(Tome XXVII, No. 1.)

Crommydis, C. Z., Dr., Sur un moyen d'obtenir facilement l'acide glycolique. P. 3.
Champion et Pellet, Sur le dosage du phosphore et de l'arsenic par le molybdate d'ammoniaque. S. 6.
Gautier, Arm., Du mouillage des vins et de ses signes. — Influence des plâtrage, collage, vinage, etc., sur le poids de l'extrait sec.

VI. Journal of the Chemical Society.

(December 1876.)

Lupton, Sydney, M. A., On the Slow Oxidation of Potassium. XXII. P. 565.
Perkin, W. H., F. R. S., On the Acetyl- and Nitro-derivatives of Alizarin. XXIII. P. 578.
Anderson, Thomas, M. D., F. R. S E., Products from Baphia Nitida (Barwood). Communicated by E. J. Mills Ph. D., F. R. S. XXIV. P. 582.

VII. Moniteur scientifique.

(Janvier 1877.)

Jarmain, George, Six leçons sur la teinture des laines. P. 7.
Hofmann, Les derniers progrès de l'industrie chimique. P. 31.
Uppenkamp, J., Les composes du chrome; Gruneberg, H., La potasse.
Noelting, Comptes rendus des travaux etrangers. P. 53.
Baeyer, A., Sur la phtaline et la phtalidéine du phénol; Plath, H., Sur la Xanthopurpurine; Liebermann, C. et Schwarzer, F., Sur l'acide rosolique; Kolbe, H., Signes du temps, ou l'etat actuel de la chimie en Allemagne et en France.
Thudichum, Dr., Communications du laboratoire pathalogique. P. 61.
Morton, H., Thallène. Son origine et l'histoire de sa découverte. P. 74.
Guyot P. et Bidaux, R., Recherches de l'acide rosolique en presence de la fuchsine. P. 75.
Feltz, V. et Ritter, E., Nouvelles recherches sur l'action de la fuchsine non arsenicale indroduite dans les vins. P. 77.
Fordos, Note sur un procédé de recherche de la fuchsine dans les vins. P. 77.
Perrot, Eugène, Dosage des matières sucrées au moyen des liqueurs titrées. P. 79.
Koechlin, Noir d'aniline. P. 81.
Mehay, La conception et le mode de representation des noyaux benzoliques dans les formules rationelles. P. 96.
Carnot, A., Sur de nouvaux sels de bismuth et leur emploi à la recherche de la pothâsse. P. 98.
Carnot, A., Sur un nouveau procéde de recherche qualitative et de dosage de la potasse. P. 100.
Bernelot Moens, J. C., Dosage des alcaloides, des écorces des chinchonas et particulièrement du C. Ledgeriana. P. 101.
Naquet, Alf., Comptes-rendus des progrès chimiques. P. 104.
Montgolfier, J., Sur le camphre monobrome et dibrome; Bechamp, A., La matière colorante du sang; Bong, Gaston, Sur certaimes matières colorantes pourpres dérivées du cyanogène; Schutzenberger et Bourgeois, A., Recherches sur le carbone de la fonte blanche.

VIII. Comptes rendus.

(Nov. 23—26.)

Pierre, Is., Préparation de l'alcool au moyen du sucre contenu dans les feuilles de betteraves. P. 1075.
Pichard, P., Productions de carbonate de soude par l'action du chlorure de sodium en dissolution sur les carbonates de chaux et de magnésie, en présence de matières végétales. P. 1104.
Peligot, Eug., Sur la composition du verre et du cristal chez les anciens. P. 1129.
Fremy, E., Méthode générale d'analyse du tissu des vegetaux. P. 1136.
Wurtz, Ad., Sur un polymère de l'oxyde d'éthylène. P. 1141.
Bernard, C. et Ehrmann, L., Note sur un moyen rapide de dosage de la chaux en présence de la magnésie, et sur l'application de la magnésie à la défécation des jus sucrés. P. 1239.

Berthelot, Sur l'analyse des gaz pyrogénés. P. 1255.
Wurtz, Sur quelques dérivés du dialdol. P. 1259.
Chevreul, Note sur quelques uns de ses dernier travaux. P. 1265.

IX. Gazzette chimica italiana.

Anno VII, 1877. Fasc. I.

Silvestri, O., Sopra alcune paraffine ed altri carburi d' idrogeno omologhi che trovansi contenuti in una lava dell'Etna. P. 1.
Paterno, E. e Spica, P., Sulla propilbenzina normale e sul propilfenol. P. 21.
Guareschi, J., Nota preliminare intorno ai derivati della naftalina. P. 24.
Kolbe, H., Costituzione chimica della benzina e del fenol e di alcuni loro derivati. P. 26.

Programm des von der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Turin zu vergebenden Bressa-Preises.

Caesar Alexander Bressa, im Leben Doctor der Medicin und Chirurgie, hat am 4. September 1835 in seinem Testamente Folgendes wörtlich verfügt:

„Ich erwähle zum Universal-Erben meiner jetzigen und künftigen Güter, nach Abzug der verschiedenen Legate, die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Turin, welche sich von ihrem beständigen Secretair oder von einem Procurator wird vertreten lassen können, der zu diesem Zwecke von ihren Mitgliedern zu erwählen wäre.

Sowie das Recht der Nutzniessung aufhört (welches in demselben Testamente der Frau Claudia Amata Dupêché zugesprochen ist), wird die Turiner Akademie die Nachlassenschaft sofort antreten und befugt sein, die unbeweglichen Güter zu verkaufen, die Kapitale nach ihrem Ermessen anzulegen und mit dem Ertrage des Gesammtvermögens einen zweijährigen Preis zu stiften, der in folgender Weise abwechselnd vergeben werden soll.

Der Reinertrag der ersten beiden Jahre ist als Preis für denjenigen Gelehrten bestimmt, der, gleichviel zu welcher Nation er gehören möge, während der letzten vier Jahre die ausgezeichnetste und nützlichste Entdeckung gemacht haben wird, oder der Urheber war des berühmtesten Werkes im Bereich der physikalischen und experimentellen Wissenschaften, der Naturgeschichte, der reinen und angewandten Mathematik, der Chemie, Physiologie und Pathologie, mit Einschluss der Geologie, der Geschichte, Geographie und Statistik.

Der Reinertrag der folgenden beiden Jahre wird demjenigen Gelehrten zugesprochen werden, welcher, immer nach dem Urtheil derselben Turiner Akademie, in den letzten vier Jahren, bezüglich einer der oben erwähnten Wissenschaften, in Italien die wichtigste Entdeckung gemacht oder das bedeutendste Werk veröffentlicht haben wird, und so weiter unter Beobachtung derselben Reihenfolge."

Obgleich sich die Akademie nicht verhehlt, dass ihr die edelmüthige Schenkung des Doctor Bressa eine schwere Verantwortlichkeit auferlegt, indem sie dazu berufen sein soll, über Geisteserzeugnisse zu urtheilen, welche in irgend einem Theile des weiten Gebietes beinahe sämmtlicher positiven Wissenschaften auftauchen mögen, glaubt sie dennoch dem Vertrauen des freigebigen Erblassers entsprechen zu müssen, indem sie sich anheischig macht, die Bestimmungen seines Testamentes genau zu erfüllen, das von der lobenswerthen Absicht eingegeben ist, das Gedeihen der Wissenschaft zu befördern.

Das Bressa'sche Vermächtniss ist im Monat Juli 1876 von der Bedingung der Nutzniessung befreit worden. In Folge dessen muss der erste vom Testament bestimmte Zeitraum sich über die Jahre 1877 und 1878 erstrecken.

Der erste Preis wird im Jahre 1879 demjenigen Gelehrten zuertheilt werden, der, gleichviel welcher Nation er angehören möge, während der vorangegangenen vier Jahre, das heisst vom 1. Januar 1875 bis zum letzten December 1878, die bedeutendste und nützlichste Entdeckung gemacht oder das berühmteste Werk veröffentlicht haben wird, in dem Gebiete der reinen und angewandten Mathematik, der experimentellen Wissenschaften: Physik, Chemie und Physiologie, der Naturgeschichte mit Einschluss der Geologie, der Pathologie, der Geschichte, Geographie und Statistik.

Der erste für den vierjährigen Zeitraum, 1875 bis 1878, bestimmte Preis wird zwölftausend italienische Franken betragen.

Im Sinne des Bressa'schen Testamentes wird die Akademie unter den Entdeckungen und veröffentlichten Werken, mögen sie von deren Urhebern eingereicht worden sein oder nicht, das Beste wählen, ohne sich an irgend etwas Anderes zu binden, als an die Grenzen der Zeit, die der Erblasser vorgeschrieben, und an die Rücksicht der Unparteilichkeit, die es verbietet in eigener Sache zu richten.

Kein nationales Mitglied der Akademie, mag es zu den in Turin ansässigen oder nicht ansässigen gehören, wird den Preis davon tragen können.

Im Jahre 1881 wird der zweite Bressa-Preis, für den vierjährigen Zeitraum 1877 bis 1880, ertheilt werden, ganz nach Maassgabe der obigen Bestimmungen, nur dass, dem Testamente gemäss, dieser

zweite Preis nur von einem italienischen Gelehrten gewonnen werden kann.

Und auf dieselbe Weise soll alle vier Jahre einem Gelehrten ohne Rücksicht auf seine Abstammung, und alle vier Jahre einem italienischen Gelehrten der Bressa-Preis zuerkannt werden, so zwar, dass ein Weltpreis und ein vaterländischer Preis regelmässig mit einander abwechseln.

Turin, 7. December 1876.

Der Präsident der Akademie:
Federigo Sclopis.

Der Secretair
der Klasse für physikalische und mathematische Wissenschaften:
Ascanio Sobrero.

Der Secretair
der Klasse für moralische, historische und philologische Wissenschaften:
Caspare Gorresio.

Nächste Sitzung: Montag, 29. Januar.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 29. Januar 1877.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende sagt, er könne die heutige Sitzung nicht eröffnen, ohne des herben Verlustes zu gedenken, welchen die Wissenschaft in den letzten Tagen erlitten habe. Johann Christian Poggendorff, der am 25. Januar, nur wenige Wochen nach seinem 80. Geburtstage aus der Reihe der Lebenden geschieden ist, habe zwar der Gesellschaft nicht als Mitglied angehört, allein seine Verdienste um die physikalischen Wissenschaften, deren Fortschritte während mehr als eines halben Jahrhunderts er in seinen „Annalen" verzeichnet habe, seien so bedeutungsvoll, dass auch in chemischen Kreisen die durch seinen Tod entstandene Lücke schmerzlich empfunden werde. Die Mitglieder der Gesellschaft würden sich überdies mit Interesse daran erinnern, dass sich die wissenschaftliche Laufbahn des Verewigten aus chemischen Studien entwickelt habe, insofern Poggendorff, wie so viele ausgezeichnete Chemiker und Physiker, ursprünglich Pharmaceut gewesen sei, und in der That acht Jahre lang, (von 1812—1820), die Apothekerkunst geübt habe. Erst mit seinem 24. Jahre habe er angefangen die reinwissenschaftliche Richtung einzuschlagen, welcher er bis zu seinem Tode treu geblieben sei. Wenige Gelehrte dürften am Abend ihres Lebens im Stande gewesen sein auf eine so umfassende literarische Thätigkeit zurückzublicken wie Poggendorff, nur wenigen dürften, in gleichem Maasse wie ihm, körperliche Kraft und geistige Frische bis in's höchste Alter hinauf treu geblieben sein! Ein unzweideutiges Zeugniss seiner ungeschwächten Arbeitslust gäbe der noch erst im letzten Sommer gereifte Entschluss, noch eine zweite wissenschaftliche Zeitschrift, die „Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie" zu begründen, deren erstes Heft nur wenige Tage vor dem Tode des Herausgebers erschienen sei. Den physikalischen Fachgenossen Poggendorff's müsse es vorbehalten bleiben, die wissenschaftlichen Leistungen des Gelehrten in weitem Rahmen zu zeichnen, ihm sei an dieser Stelle nur gestattet, in wenigen Worten des liebenswürdigen Charakters des Mannes zu gedenken. Von einer Geradheit und Ehrlichkeit, welchen jeder Hintergedanke fremd war, von einer Bescheidenheit, welche sich stets darin gefiel, die Verdienste Anderer ins Licht zu stellen, von einer Dienstbeflissenheit und Hülfsbereitschaft, denen kein Opfer zu schwer ward, von einer fast kindlichen Heiterkeit und einer wohlthuenden Freundlichkeit im Umgang, welche ihm alle Her-

zen gewannen, werde Poggendorff im Gedächtnisse seiner Freunde als schönstes Vorbild eines ächten deutschen Gelehrten fortleben. Der Heimgegangene sei eine von den glücklich begabten Naturen gewesen, welche nur Freunde, keine Feinde kennen. Die allgemeine Verehrung, deren er genossen, habe einen wahrhaft erhebenden Ausdruck in dem herrlichen Feste gefunden, zu dem sich, vor zwei Jahren, seine Freunde aus der Nähe und der Ferne geeinigt hätten, um ein so seltenes Ereigniss wie die Vollendung des fünfzigsten Jahrgangs einer wissenschaftlichen Zeitschrift unter demselben Leiter durch die Veröffentlichung eines Jubelbandes im Gedächtnisse festzuhalten. Bei der Feier jenes Tages hätten die Mitglieder der Gesellschaft mit ihren physikalischen Freunden gewetteifert, ihr Scherflein zur Verherrlichung des Festes beizutragen. Und wie damals der Vorstand der Gesellschaft mit einer Glückwunschadresse für den Lebenden unter den Festgenossen erschienen sei, so habe er auch bei der gestrigen Todtenfeier es sich nicht nehmen lassen wollen, zu den Leidtragenden gesellt, einen Lorbeerkranz auf den Sarg des Heimgegangenen niederzulegen.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Geschiedenen zu ehren.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung begrüsst der Vorsitzende das in der Sitzung anwesende auswärtige Vorstandsmitglied, Herrn Julius Jobst aus Stuttgart. Herr Jobst regt die Bildung einer Sammlung von chemischen Präparaten innerhalb der Gesellschaft an, die zum Vergleich bei Untersuchungen den Mitgliedern von Werth sein könne und stellt für diesen Zweck eine Reihe von Substanzen aus seiner Fabrik zur Verfügung. Gleichzeitig verkenne er nicht die Schwierigkeiten, welche sich der Ordnung und Ueberwachung einer solchen Sammlung entgegenstellen. Der Vorsitzende weist darauf hin, dass die Gesellschaft unlängst genöthigt sein werde, ihr Local zu wechseln, sobald die Bergakademie ihren Sitz verlege. So dankbar sie deshalb auch dem Vorredner sein müsse, so glaube er doch, es sei für diese Frage, welche kürzlich auch Herrn Victor Meyer zu einem Vorschlage veranlasst habe, der gegenwärtige Zeitpunkt nicht besonders günstig.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die Herren:

Julius Gossmann, Charlotten-Str. 77 (durch E. Schering und J. Holtz),
Dr. James Moser, Unter den Linden 34, III (durch F. Tiemann und A. Oppenheim),
Walter Wolf, Univ.-Laborat., Georgen-Str. 35 (durch S. Gabriel und F. Tiemann), } Berlin,
Dr. Oscar Lieven, Cementfabrik Kunda zu Wesenberg in Estland (durch M. Delbrück und C. Liebermann),

Dr. W. Eugling, Dirigent der agriculturchemischen Versuchsstation zu Tisis bei Feldkirch (durch dieselben),
Eugen Werner, Univ.-Labor., Odessa (durch A. Eghis und E. Schering),
Dr. H. Traun, Marienthal, Wandsbeck (Holstein) (durch H. Wichelhaus und G. Zierold),
G. W. Dornemann, 140 Rue Nationale, Lille (durch A. Martius und A. Geyger),
Hugo Kupferberg, Assistent am Univ.-Laborat., Leipzig (durch E. v. Meyer und A. Weddige),
Gottfried Schöntlin, Bernouillianum, Basel (durch Picard und Krafft),
Dr. Michele Fileti, Vice-direttore del laboratorio chimico dell' Università, Rom (durch S. Cannizzaro und A. W. Hofmann),
Alfred Polis, 19 Grossmandelgasse, Heidelberg (durch A. W. Hofmann und J. Conen),
Dr. Paget Higgs, Woolwich, England (durch Obach und Dulk),
Thomas Royle, Alizarine-works, Greenford Green, Harrow Middlesex (durch Auerbach und Marzell),
Hermann Voochees, Rennselaer-Polytechnic, Irvy, New-York (durch A. W. Hofmann u. P. Townsend Austen).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Lothar Meyer, die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik. 3. Auflage, drittes Heft. Breslau 1876. (Vom Verf.)
A. W. Hofmann, Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts. Drittes Heft. Braunschweig 1877. (Von der Vieweg'schen Verlagsbuchhandlung.)
Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts; herausgeg. von A. W. Hofmann. III. Lieferung, Braunschweig 1877.
Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie, II. Band, II. Abtheilung, 1. und 2. Lieferung von S. M. Jörgensen. Heidelberg 1876.
Bruno Kerl. Repertorium der technischen Literatur für die Jahre 1869 bis 1873. II. Lieferung. Leipzig 1876. (Vom Verf.)
Bruno Kerl. Repertorium der technischen Literatur, Jahrg. 1875. Leipzig 1876. (Vom Verf.)
L. Lenz. Das Wasser in industrieller und gemeinnütziger Beziehung. Sammlung gemeinnütziger Vorträge; No. 23. (Vom Verf.)
L. Lenz. Ueber Düngung und Düngstoff. Sammlung gemeinnütziger Vorträge; No. 28. (Vom Verf.)
L. Lenz. Die Ventilation unserer Wohnungen. Sammlung gemeinnütziger Vorträge; No. 32. (Vom Verf.)
J. Lawrence Smith. Researches on the solid Carbon Compounds in Meteorites. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
J. Lawrence Smith. Arragonite on the surface of a Meteoric Iron and a new mineral, Daubréelite. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
J. Lawrence Smith. Description d'une masse de fer météorique dont on a observé

la chute dans le sud de l'Afrique en 1862, *et remarqués sur l'enstatite.* Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

W. Ahrens. Der Kohlenstoff in seinen verschiedenen allotropischen Modificationen und seinem Kreislauf in der organischen Natur. I. Theil aus: Jahresbericht über die Realschule Osterode. Osterode a. H. 1875. (Vom Verf.)

Zr. Nicholson. Catalogue of the Books in the Library of the Manchester Literary and Philosophical Society. Manchester 1875.

Der Naturforscher, IX. Jahrg., Heft 12, December; X. Jahrg. No. 1, 2, 3.

Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 184, Heft 3.

Centralblatt für Agriculturchemie, VI. Jahrg. Heft 1, Januar.

Chemisches Centralblatt, Jahrg. 1876, No. 50—52, Jahrg. 1877, No. 1—4.

Deutsche Industrie-Zeitung, No. 3, 4.

Jahresbericht des Lesevereins der deutschen Studenten Wiens über das Vereinsjahr 1875/76.

Journal für praktische Chemie, Bd. XIV, Heft 9 und 10; Bd. XV, Heft 1.

Im Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 184, Heft 3.

Journal für practische Chemie, Bd. 14, Heft 9 und 10. Bd. 15, Heft 1.

Archives des sciences physiques et naturelles, Genève, No. 227 und 228.

Annuaire de l'académie royale de Belgique 1877.

Bulletin de l'académie royale de Belgique, tome 42, No. 11.

Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, *tome* VIII, Heft 9.

American Chemist, vol. VII, No. 4.

Moniteur scientifique, Février 1877.

Bulletin de la Société chimique de Paris, tome XXVII, No. 2.

Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, No. 14 — 16.

Journal of the chemical society. January 1877.

Revue scientifique, No. 30 und 31.

Deutsche Industriezeitung, No. 3 und 4.

Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt, No. 14, 15, 16.

Archives des sciences physiques et naturelles, Genève. No. 227, Nov., No. 228, Dec. 1876.

Bulletin de l'Académie royale de Belgique No. 11 *et Annuaire pour* 1877.

Bulletin de la Société chimique de Paris, tome XXVII, No. 2.

Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, tome VIII, No. 8, 9.

Journal of the Chemical Society. January 1877.

Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester; vol. XIII, 1873/74; vol. XIV, 1874/75; vol. XV, 1875/76.

Le Moniteur scientifique, Fevr. 1877.

Revue scientifique, No. 30, 31.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CCXXIII, Heft 1, 2.

Comptes rendus. Tables du 1. *semestre* 1876.

Der Schriftführer: A. Oppenheim.

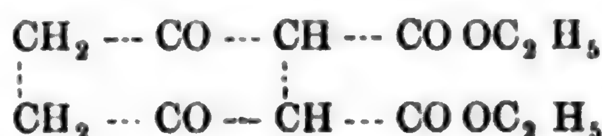
Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

27. F. Herrmann: Ueber das Einwirkungsprodukt der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäureäthylester.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im VIII. Jahrgang dieser Berichte (S. 1039) ist ein kurzer Auszug aus einer mit obigem Titel versehenen Arbeit erschienen, welche als Inaugural-Dissertation der philosophischen Fakultät der Universität Würzburg vorgelegt worden ist. In demselben Jahrgange (S. 1408) und im darauf folgenden (IX, S. 8) veröffentlicht Hr. Ira Remsen einige Resultate, welche er bei der Untersuchung des oben erwähnten Produktes erhalten hatte, wobei er zu gleicher Zeit die Priorität bezüglich der Erforschung dieses Körpers für sich in Anspruch nimmt. Auf die damals angeregte Prioritätsfrage hier einzugehen ist nicht erforderlich, da Hr. Ira Remsen freundlicher brieflicher Mittheilung zufolge auf die Weiterführung seiner Untersuchung verzichtet hat. Durchaus berechtigt im Hinblick auf den erwähnten kurzen Auszug war der Ausspruch des Hrn. Ira Remsen, dass meine Untersuchungen die Constitution des fraglichen Körpers noch nicht festgestellt hätten. Indessen waren die Zersetzungsprodukte des Körpers bereits in der Dissertation derartig beschrieben, dass ziemlich sichere Schlüsse auf die Constitution des Körpers gemacht werden konnten. In der Zwischenzeit wurden die Untersuchungen fortgesetzt und sind nunmehr bis zu einem Grade gediehen, der an der Constitution des Körpers als Succinylobernsteinsäurediäthylester von der Formel:



$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - CH - CO\,OC_2H_5 \\ \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ CH_2 - CO - CH - CO\,OC_2H_5 \end{array}$$

wohl kaum einen Zweifel lässt. Da mir trotzdem diese Arbeit noch nicht den Grad der Abgeschlossenheit erreicht zu haben scheint, welcher für eine ausführliche Publication unbedingtes Erforderniss ist, so will ich mich im Folgenden auf die kurze Wiedergabe der erlangten positiven Resultate beschränken, was deshalb berechtigt und zweckdienlich erscheint, weil sich bei der Untersuchung Ergebnisse herausgestellt haben, welche den gehegten Erwartungen nicht entsprachen, die aber vielleicht gerade deshalb von grösserem Interesse sind.

Zunächst sei erwähnt, dass die in dem Auszuge meiner Dissertation [1]) aufgestellte Constitution der Metallverbindungen des Esters, welche bei Einwirkung von Alkalihydraten auf denselben und durch

[1]) Diese Berichte VIII, 1039.

Umsetzung dieser Einwirkungsprodukte mit Metallsalzen entstehen, nicht aufrecht erhalten werden kann. Da diese Frage nicht von wesentlichem Einfluss auf die Feststellung der Consitution des zu untersuchenden Körpers ist, so möge ihre Erörterung bis zur Gelegenheit einer ausführlicheren Publication verschoben bleiben.

Der allein sichere Weg zur Ermittelung der Constitution des so complicirt zusammengesetzten Körpers erschien mir von Anfang an die Untersuchung der freiwilligen Zersetzung zu sein, welche derselbe in alkalischer Lösung erleidet. Aber erst nach Entdeckung der Thatsache, dass die alkalische Lösung des Esters beim Stehen an der Luft Sauerstoff absorbirt, und nach Auffindung des Umstandes, dass von den entstehenden Zersetzungsprodukten sauren Charakters ein Theil aus seiner Lösung durch Essigsäure, der andere aus dem Filtrat durch stärkere Mineralsäuren ausgefällt werden kann, war es möglich eine klarere Einsicht in die verwickelten Vorgänge zu erhalten. Die zuerst erwähnte Thatsache veranlasst die Untersuchung der Zersetzung nach zwei Richtungen vorzunehmen, einerseits bei Abschluss von Luft, andererseits bei Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs.

Als Zersetzungsprodukte einfacherer Art des Succinylobernsteinsäureesters waren früher schon nachgewiesen worden: Alkohol und Kohlensäure. Bernsteinsäure unter den Spaltungsprodukten bei Einwirkung der Alkalihydrate auf die Substanz nachzuweisen gelang nicht, im Gegensatz zu der Angabe Fehling's.[1])

I. Zersetzungsprodukte des Succinylobernsteinsäureesters in alkalischer Lösung bei Abschluss der Luft.

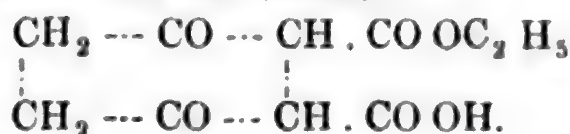
a. Erstes Zersetzungsprodukt.

Aus der bei Luftabschluss und bei gewöhnlicher Temperatur gehaltenen gelb gefärbten Lösung des Esters [2]) wird nach Verlauf von etwa 2 Stunden der unverändert gebliebene Ester durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid ausgefällt und alsdann die Flüssigkeit schnell von dem Niederschlage in ein Gefäss abfiltrirt, welches eine im Verhältniss zur angewandten Alkalimenge überschüssige Quantität von Essigsäure enthält. Es scheidet sich ein deutlich krystallinisches, grünlich weiss gefärbtes Pulver aus, welches schwach sauer reagirt, in kaltem Alkokol und Aether schwierig, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Die neutralen Lösungen des Körpers werden durch Eisenchlorid tief und rein violet gefärbt. Er schmilzt bei 98° unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zu einer nicht wieder erstarrenden,

[1]) Annal. Chem. Pharm. 49, 194.

[2]) Von Wichtigkeit ist hierbei das Mengenverhältniss des angewandten Alkalihydrates und des Esters, worauf jedoch hier nicht näher eingegangen werden soll. Zur Verhinderung des Luftzutrittes übergiesst man zweckmässig die Flüssigkeit mit einer Schicht von Benzol.

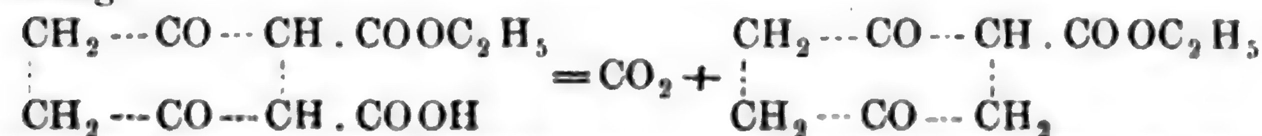
hellgelb gefärbten Flüssigkeit. Von siedendem Wasser wird er unter stürmischer Entwickelung von Kohlensäureanhydrid leicht gelöst. Der Analyse zufolge ist die Substanz der Monoäthylester der Succinylobernsteinsäure von der Formel:



		Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	III.	
C	52.3 pCt.;	52.3 pCt.;	52.2 pCt.	52.63 pCt.
H	5.5 -	5.8 -	5.4 -	5.26 -

Die Constitution des Körpers wurde weiter festgestellt durch Ermittelung der Menge des bei 100° entweichenden Kohlensäureanhydrids (18.4 und 18.5 pCt. vom Gewichte der angewandten Substanz; berechnet: 19.3 pCt.; Wasser wird bei dieser Zersetzung nicht abgegeben) und ferner durch den Umstand, dass beim Erwärmen der Substanz mit Alkalilauge Alkohol sich bildet.

Der durch Abspaltung von Kohlensäureanhydrid nach der Gleichung:



aus der beschriebenen Substanz entstehende Körper ist als der Aethylester der Succinylopropionsäure anzusehen.

	Gefunden.	Berechnet.
C	58.3 pCt.	58.70 pCt.
H	6.5 -	6.52 -

Der genannte Körper stellt eine ölige Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack und nur schwachem Geruch dar. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in kaltem Wasser. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid rein violet gefärbt. Er ist nicht unverändert destillirbar.

Die diesem Ester zu Grunde liegende Säure hat bisher aus Mangel an Material nicht dargestellt werden können. Bezüglich der ziemlich bedeutenden Abweichungen der analytischen Ergebnisse von der berechneten Zusammensetzung der beiden erwähnten Verbindungen, sei bemerkt, dass die Reindarstellung derselben durch ihre Eigenschaften sehr erschwert ist.

b. Zweites Zersetzungsprodukt.

In der von dem Succinylobernsteinsäuremonoäthylester abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt verdünnte Schwefelsäure einen gelblichweissen, mikrokrystallinischen Niederschlag. Derselbe reagirt sauer, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Die fast farblosen Lösungen werden durch Eisenchlorid violet gefärbt. Von

siedendem Wasser wird die Substanz leicht unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid gelöst. Es sei gestattet die Vermuthung auszusprechen, dass das beschriebene Produkt, welches bisher nur in sehr kleiner Menge erhalten werden konnte, das zweite Verseifungsprodukt des Succinylobernsteinsäurediäthylesters, die Succinylobernsteinsäure selbst ist.

c. Drittes Zersetzungsprodukt.

In der mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit ist nach der Abscheidung der vorher erwähnten Substanz noch ein weiteres Zersetzungsprodukt enthalten, welches offenbar aus der Grundsubstanz durch Abspaltung der so äusserst beweglichen Carboxylgruppen entstanden ist. Diesen Körper im reinen Zustande abzuscheiden ist bisher nicht gelungen. Doch haben einige Reactionen von nicht zu zu unterschätzender Bedeutung etwas Licht über die Constitution dieser Substanz verbreitet. Beim Abdampfen der sauren Lösung, in welcher sich der Körper befindet, erhält man einen dunkel gefärbten Rückstand, aus welchem Alkohol eine zähe, pechähnliche Masse auszieht. Unterwirft man die letztere der trockenen Destillation, so erhält man neben geringen Mengen eines phenolartig riechenden Destillates einen krystallinischen, farblosen Körper, welcher die Wandungen des Destillationsgefässes überzieht. Derselbe ist in Wasser leicht löslich und kann durch vorsichtige Sublimation in schönen, glänzenden Nadeln erhalten werden, welche den Schmelzpunkt 169° und alle für das Hydrochinon charakteristischen Reactionen zeigen.

Versuche, welche zum Zweck hatten, das letzte Zersetzungsprodukt des Succinylobernsteinsäurediäthylesters durch directe Oxydation in Chinon oder Hydrochinon überzuführen, hatten in Bezug auf die Ausbeute an den genannten Körpern nicht den gewünschten Erfolg, denn es gelang nur diese Substanzen in sehr kleinen, jedoch deutlich nachweisbaren Mengen zu erhalten. Die bei weitem grösste Menge des in Lösung befindlichen Zersetzungsproduktes unterlag bei allen diesen Operationen Veränderungen, welche in der Bildung von schmierigen, theerartigen Substanzen bestanden. Während sich der directen Ueberführung des letzten Zersetzungsproduktes in Hydrochinon und Chinon ungemeine Schwierigkeiten entgegensetzen, gelingt die Verwandlung der Substanz in Substitutionsprodukte des Chinons leicht.

Wird die durch längere Einwirkung von überschüssigem Alkalihydrat bei Luftabschluss erhaltene Lösung des Ausgangsproduktes mit Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Brom in grossem Ueberschusse versetzt, so scheiden sich nach längerem Stehen goldglänzende Blättchen in grosser Menge aus. Diese Krystallisation ist ein Gemisch von verschiedenen Bromsubstitutionsprodukten des Chinons.

Eine durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und nachherige Sublimation gereinigte Portion zeigte einen Bromgehalt von 68.1 pCt., wonach dieser Körper ein noch nicht völlig reines Tribromchinon (berechneter Bromgehalt = 69.56 pCt.) zu sein scheint. Durch Sublimation der in siedendem Alkohol schwerer löslichen Theile des Rohproduktes wurde ein Körper erhalten, welcher in allen Eigenschaften mit dem von Stenhouse und Hübner und Ohly beschriebenen Bromanil übereinstimmte. Insbesondere lieferte derselbe beim Behandeln mit Alkalihydraten die Bromanilsäure, welche aus Wasser in fast zinnoberrothe Schuppen krystallisirt und bei vorsichtigem Erhitzen in glänzenden, orangefarbenen Blättchen sublimirt.

II. Zersetzung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters in alkalischer Lösung bei Zutritt der Luft.

In der alkalischen Lösung des Ausgangsproduktes verlaufen bei Zutritt der Luft die eben beschriebenen Zersetzungsprocesse gleichzeitig mit einer Reihe anderer, welche auf Sauerstoffabsorption beruhen. Die an der Luft befindliche alkalische Lösung färbt sich allmählig immer dunkeler braun zur vollständigen Undurchsichtigkeit. Aus dieser schwarzbraunen Flüssigkeit scheiden Säuren amorphe, dunkelbraune, humusartige Produkte ab, welche nicht als geeignete Objecte für die Untersuchung erscheinen.

Unterbricht man jedoch die zersetzende Wirkung des Alkalihydrates noch ehe die Farbe der Lösung sehr dunkel geworden ist durch Ansäuerung, so gelingt es einen wohlcharakterisirten Körper zu erhalten. Durch die mit Alkalihydrat im mässigen Ueberschusse (mehr als 2 Mol. Alkalihydrat auf 1 Mol. des Esters) versetzte Lösung des Succinylosuccinsäurediäthylesters wird ein lebhafter Luftstrom geleitet. Nach Verlauf von 3 bis 4 Stunden hat die Lösung eine braune Farbe angenommen. Alsdann wird dieselbe mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch der unveränderte Ester und das erste Zersetzungsprodukt abgeschieden werden. Aus dem Filtrat fällt Schwefelsäure einen je nach der Dauer der Einwirkung des Alkalihydrates verschieden, hellgelb bis tief gelb gefärbten, krystallinischen Körper. Dieser Niederschlag enthält neben dem oben erwähnten zweiten Zersetzungsprodukte eine aus siedendem Wasser umkrystallisirbare Säure. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser stellt diese Substanz hellbräunlichgelbe, blondem Haare ähnliche, lange, verworren gruppirte Nadeln dar. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in kaltem, reichlich in siedendem Wasser. Die Lösungen zeigen hellgelbe Farbe und schwache grünliche Fluorescenz. Die Substanz ist nicht schmelzbar und sublimirt auch bei vorsichtigem Erhitzen nur zu sehr kleinem Theile unter starker Verkohlung der Hauptmasse in Gestalt eines gelben, mehligen Anfluges. Die Lösungen der Säure

werden durch Eisenchlorid tief und rein blau gefärbt. Schmilzt man die Säure mit gepulvertem Kalihydrat unter vorsichtigem Erhitzen zusammen, so wird die anfangs gelb gefärbte Schmelze plötzlich weiss. Säuert man die Schmelze mit Schwefelsäure an, so entweicht Kohlensäureanhydrid. Aether zieht aus der angesäuerten Lösung eine farblose krystallinische Substanz aus, welche die charakteristischen Reactionen des Hydrochinons zeigt.

Die Elementaranalyse der Substanz lieferte folgende Ergebnisse:

	Berechnet für $C_8 H_6 O_6$.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C	48.48	48.5	48.5
H	3.03	3.1	3.3.

Die fragliche Substanz kann nach dem Gesagten mit dem Namen Hydrochinondicarbonsäure bezeichnet werden und es kommt ihr die Formel $C_6 O_2 H_4 (CO OH)_2$ zu. Bezüglich der näheren Interpretation dieser Formel ist ferner anzunehmen, dass sechs Kohlenstoffe in ringförmiger Bindung stehen, dass ferner die beiden Sauerstoffatome an zwei Kohlenstoffatome gebunden sind, welche in diesem Ringe möglichst entfernt von einander stehen (Parastellung) und endlich, dass die beiden Carboxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen angelagert sind.

Theoretische Betrachtungen auf diese noch so lückenhaften Untersuchungen zu gründen, ehe die sorgfältige Durcharbeitung des umfassenden Materials vorliegt, erscheint nicht angemessen. Zweck dieser Zeilen ist nur die von meiner Seite noch ausstehende Begründung der Constitution des Einwirkungsproduktes der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäureäthylester zu liefern.

Dass die aufgestellte Constitutionsformel das Verhalten dieses interessanten Körpers erklärt, hoffe ich durch die vorhergehenden Zeilen dargethan zu haben. Der Name „Succinylobernsteinsäurediäthylester“ erscheint dagegen nicht glücklich gewählt.

Durch diesen Namen wird zwar die richtige Vorstellung von der Atomverkettung des Moleküls der Verbindung angeregt, allein er entspricht nicht dem chemischen Verhalten des Körpers, welcher nicht als ein Derivat der Bernsteinsäure erscheint, sondern einer Körpergruppe angehört, in welcher ringförmige Bindung von Kohlenstoffatomen angenommen werden muss, als deren Prototyp die sechsfachen Additionsprodukte des Benzols gelten können.

Heidelberg, im December 1876.

28. G. Schultz: Ueber die Zersetzung des Terpentinöls durch starke Hitze.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Erste Abhandlung.

(Eingegangen am 22. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Der Nadelholztheer ist wesentlich ein Gemenge von Destillationsprodukten der Holzfaser mit Körpern, welche durch Einwirkung starker Hitze auf Terpentin (Terpentinöl und Colophonium) entstehen. Die Zersetzungsprodukte, welche durch Hitze aus Cellulose gebildet werden, sind zwar noch nicht genügend studirt worden, jedoch ist hinlänglich bekannt, dass dieselben der Hauptsache nach aus sauerstoffhaltigen Verbindungen (Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Phenolen u. s. w.) bestehen. Interessant ist die erst in neuer Zeit von Hemilian[1]) gemachte Entdeckung, dass auch der gewöhnliche Alkohol zu den Bestandtheilen des rohen Holzgeistes gehört. — Ueber die trockne Destillation des Colophoniums für sich ist wenig bekannt. Schiel[2]) erhielt hierbei zwei Flüssigkeiten, die er Colophonon und Tereben nannte.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die Kohlenwasserstoffe des Nadelholztheers wesentlich durch Zersetzung des Terpentinöls herrühren, hatte ich mir die Aufgabe gestellt, das Verhalten dieses Körpers gegen starke Hitze zu studiren und werde in Folgendem die zum Abschluss gekommenen Resultate mittheilen.

Schon vor längerer Zeit hat Berthelot[3]) die Einwirkung mässiger Hitze auf Terpentinöl zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Er giebt an, dass dieser Kohlenwasserstoff in geschlossenen Röhren über 250°, rascher bei etwa 300° erhitzt in ein Gemenge polymerer Substanzen verwandelt wird, von denen er die beiden Hauptbestandtheile isolirt und als Isoterebenten und Metaterebenten bezeichnet hat. Ueber die Zersetzung des Terpentinöls für sich durch Glühhitze konnte ich keine Angaben finden,[4]) jedoch sind mir einige Beobachtungen über das Verhalten von Gemengen seines Dampfes mit Luftarten beim Durchleiten durch glühende Röhren bekannt geworden.

Richter[5]) theilt in einem Briefe an Liebig mit, dass er beim Durchsaugen von mit Terpentinöldampf gemengter Luft durch ein

---

[1]) Diese Berichte VIII, 661.

[2]) Annalen 115, 96.

[3]) Annalen 83, 347.

[4]) Während dieses schon niedergeschrieben, erhalte ich das 19. Heft des vorigen Jahrganges dieser Berichte, in welchem auf Seite 1991 eine Arbeit von Hlasiwetz: „Vorläufige Notiz über Terpentinöl in der Glühhitze, Akad. Anzeiger" angeführt ist. Leider habe ich mir dieselbe bis jetzt noch nicht verschaffen können.

[5]) Annalen 32. 125.

glühendes mit gewundenen Kupferblech gefülltes eisernes Rohr Wasser, ein nadelförmiges Sublimat und einen gelben, theerartigen Körper erhalten habe.

Nach Deville[1]) wirkt Kohlensäure in der Kälte nicht auf Terpentinöl ein, in einer der dunklen Rothglühhitze nahen Temperatur geht damit eine Zersetzung vor sich; es entstehen brenzliche Produkte, eine dem Aceton ähnliche, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Flüssigkeit, Kohlenoxyd und Wasser. —

Zur Zersetzung des Terpentinöls bediente ich mich einer eisernen Röhre, welche in einem Hofmann'schen Gasofen zur dunklen Rothgluth erhitzt war. Im Uebrigen war der Apparat ähnlich demjenigen construirt, den ich bei der Darstellung des Diphenyls aus Benzol zu benutzen pflege, da jedoch das Terpentinöl viel energischer als das Benzol zersetzt wird, so wurde an dem Tubulus der Vorlage ein weites Glasrohr angebracht, welches die entweichenden Gase direkt in den Kamin führte. Das zur Untersuchung verwendete Terpentinöl war durch einmalige Destillation gereinigt. Aus 2 Kilo Rohprodukt wurden 1487 Gr. einer bei 158 bis 161° siedenden Flüssigkeit gewonnen, welche ich durch langsames Eintropfenlassen in das glühende Rohr zersetzte. Es trat hierbei unter Abscheidung von Kohle eine starke Entwickelung brennbarer Gase auf, wohl von Wasserstoff und flüchtigen Kohlenwasserstoffen, welche ich nicht weiter untersucht, sowie mitgerissenen Theerdämpfen herrührend, während sich in der gut gekühlten Vorlage ein schwarzer Theer ansammelte. Dieser Theer wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Bei der ersten Operation kam die Flüssigkeit gegen 100° ins Sieden, und stieg der Siedepunkt konstant bis 360. Ueber 360° wurde ohne Thermometer so lange destillirt, bis selbst mit einem Gasofen von 18 Brennern nichts mehr überging. Die Destillate wurde von 10 zu 10 Graden aufgefangen.

1) Untersuchung der bis 200° siedenden Kohlenwasserstoffe.

Durch etwa dreissigmaliges Fractioniren konnten die bis 200° übergehenden Antheile des Theers in mehrere Hauptfractionen gespalten werden, welche bei näherer Untersuchung folgende Resultate gaben.

a) Fraction 80 bis 85°. Der Kohlenwasserstoff, einige Cc. betragend, eine wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit, erstarrte in einer Kältemischung vollstandig in grossen, blättrigen Krystallen, welche bei 3 bis 4° schmolzen. Nach der Rectification über Natrium

[1]) Handwörterbuch VIII, 593.

lieferte er bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Benzols entsprechen.

0.1189 Gr. gaben 0.0857 Gr. H_2O und 0.4006 Gr. CO_2.

	Berechnet für C_6H_6.	Versuch.
C	92.30	91.88
H	7.69	7.99

Zur näheren Feststellung wurde er in ein Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen. Die so entstandene Lösung wurde in viel Wasser gegossen und der ausfallende, hellgelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt einen in grossen, flachen Nadeln krystallisirenden, bei 87° schmelzenden Körper. Dinitrobenzol schmilzt bei 86°. —

b) Fraction 85 bis 100° (7 Gr.). Dieselbe wurde nitrirt und lieferte fast nur Dinitrobenzol.

c) Fraction 100 bis 109° (wenige Cc.) gab beim Nitriren und nachherigen Reduciren etwas festes Toluidin, bestand also im Wesentlichen schon aus Toluol.

d) Fraction 109 bis 114° (65 Gr.) erwies sich als Toluol.

0.1212 Gr. Substanz lieferten 0.4080 Gr. CO_2 und 0.0940 Gr. H_2O. —

	Berechnet für C_7H_8.	Gefunden.
C	91.30	91.70
H	8.69	8.61

Mit Salpeter-Schwefelsäure wurde ein bei 70° schmelzender, in langen, weissen Nadeln krystallisirender Körper erhalten. Dinitrotoluol schmilzt bei 70.5°. —

Ein weiterer Beweis für die Identität des Kohlenwasserstoffes mit Toluol wurde in seinem Verhalten zu Oxydationsmitteln gefunden. 25 Gr. desselben mit 50 Gr. Kaliumbichromat und 75 Gr. conc. H_2SO_4 (verdünnt mit 3 Vol. H_2O) wurden einen Tag am aufsteigenden Kühler erhitzt, dann der unveränderte Kohlenwasserstoff abdestillirt und 2 Tage mit der gleichen Oxydationsmischung behandelt. Der Kohlenwasserstoff war verschwunden und eine Säure entstanden, deren Schmelzpunkt nach der Sublimation bei 119 bis 120° lag. Benzoësäure schmilzt bei 120°. —

e) Die Fraction 114 bis 120°, 120 bis 135° und 135 bis 140°, deren jede nur einige Cc. betrug, wurden bis jetzt nicht untersucht. —

f) Fraction 140 bis 142° (85 Gr.).

. Die Analyse des Kohlenwasserstoffes führte zu Zahlen, die scharf auf die Formel des Xylols stimmen.

0.2105 Gr. Substanz gaben 0.6979 Gr. CO_2 und 0.1755 Gr. H_2O. —

	Berechnet für C_8H_{10}.	Gefunden.
C	90.56	90.40
H	9.44	9.26

Um die Natur dieses Xylols fest zu stellen, wurde dasselbe der Oxydation unterworfen. Ich hielt dabei dieselben Bedingungen ein, welche ich oben bei dem Toluol angegeben. Nach dreitägiger Einwirkung war auch hier der Kohlenwasserstoff (es wurde dieselbe Menge angewandt) bis auf geringe Spuren verschwunden. Das Oxydationsprodukt erwies sich als ein Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure, welche durch die bekannte Methode mittelst der Bariumsalze getrennt wurden. Die Isophtalsäure war in überwiegender Menge gebildet, so dass das aus dem Terpentinöl entstehende Xylol, wie das des Steinkohlentheers, wesentlich aus dem der Metareihe angehörendem Kohlenwasserstoff besteht.

g) Die von 142 bis 200° siedenden Antheile der Terpentinöläthers habe ich noch nicht näher untersucht. Ich habe nur constatirt, dass in der Fraction 160 bis 168°, in der sich auch Pseudocumol und Mesitylen[1]) finden könnten, noch etwas Terpen vorhanden war. Wenigstens trat beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure Polymerisation ein.

2) Untersuchung der von 200 bis 300° siedenden Produkte.

Beim mehrmaligen Fractioniren dieser Destillate schied sich aus den zwischen 200 bis 260° siedenden Oelen nach einiger Zeit ein fester, weisser Körper ab. Durch Filtriren, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol von den anhängenden öligen Beimengungen befreit, zeigte er den Siedepunkt 217°. Er schmolz bei 80°, gab einen bei 213 bis 214° schmelzenden Nitrokörper (Dinitronaphtalin) und eine gelbe Pikrinsäureverbindung, deren Schmelzpunkt bei 149° lag. Seine Identität mit Naphtalin wurde durch eine Analyse bestätigt.

0.2260 Gr. gaben 0.7733 Gr. CO_2 und 0.1324 Gr. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	93.75	93.31
H	6.25	6.50

Im Ganzen wurden gegen 40 Gr. Naphtalin erhalten.

Die nach dem Abfiltriren vom Naphtalin bleibenden Oele, sowie die bis gegen 300° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe sind noch nicht weiter untersucht worden.

3) Untersuchung der über 300° liegenden Fractionen.

Diese erstarrten bald zu einer gelben Masse, die höheren Antheile waren bräunlich gefärbt. Die letzten Destillate bestanden in

[1]) Vergl. O. Jacobsen: Annalen 184, 205.

einem dunkelbraunen Harz. In dem Fractionskolben blieb ein sprödes, glänzendes, schwarzes Pech zurück, aus dem Alkohol nichts mehr auszog.

Die von 300 bis 320° siedende Fraction wurde durch Abpressen zwischen Fliesspapier von etwas Oel befreit und dann mit Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte ein schneeweisser Körper in glänzenden, bei 211° schmelzenden Blättchen, welcher mit Pikrinsäure in Benzol eine rothe, nadelförmige Verbindung einging. Dieser Kohlenwasserstoff wurde als Anthracen erkannt. In Eisessig gelöst, lieferte er mit Chromsäure eine bei 275° schmelzende, fast weisse Verbindung (Anthrachinon), welche sich in Natronlauge und Zinkstaub mit rother Farbe löste und aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder ausgeschieden werden konnte. Aus Benzol krystallisirte sie in langen, feinen Nadeln. Die alkoholischen Mutterlaugen vom Anthracen wurden eingedampft und mit etwas Wasser versetzt. Beim Erkalten schieden sich glänzende, bei 95° schmelzende Blättchen ab, welche mir Phenanthren zu sein schienen. Um dieses zu entscheiden, behandelte ich etwa eine Messerspitze des Kohlenwasserstoffes in einem Reagenzrohr mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig. Nach Verlauf der stürmischen Reaction wurde die grüne Lösung in Wasser gegossen und nach einigen Stehen abfiltrirt. Der auf dem Filter bleibende, hellgelbe Rückstand wurde einige Male mit Wasser ausgewaschen und dann mit einer conc. Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium erwärmt. Der zurückbleibende, beinahe weisse Körper wurde als Anthrachinon erkannt. Das Filtrat wurde mit einer Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure versetzt, und der dabei ausfallende, gelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 198° schmolz (Phenanthrenchinon). Die Anwesenheit des Phenanthrens war hiermit nachgewiesen.

Die zwischen 320 bis 360° siedenden Destillate krystallisirten aus Alkohol in hellgelben Blättchen deren Schmelzpunkt bei 200° lag. Durch Umkrystallisiren konnten dieselben nicht farblos erhalten werden. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig lieferte neben Anthrachinon eine bei 283° schmelzende Säure, welche nach den Eigenschaften nur Anthrachinoncarbonsäure sein kann. Aus dem Ammoniaksalz mit Salzsäure in Freiheit gesetzt, fiel sie in gallertartigen Flocken, welche beim Kochen sich mehr vereinigten, aber nicht in Wasser lösten; für sich erhitzt, sublimirte sie in gelben, dem Anthrachinon täuschend ähnlich sehenden Nadeln, die sich jedoch ohne Rückstand mit schwach röthlicher Farbe in Ammoniak lösten.

Diese Angabe stimmen mit den von Weiler, Fischer, Lieber-

mann und G. v. Rath über Anthrachinoncarbonsäure gemachten, überein.

Es folgt also, dass der oben angeführte, in gelben Blättchen krystallisirende Körper ein Gemenge von Anthracen und Methylanthracen ist. Eine Bestätigung fand ich in einer Analyse.

0.1987 Gr. Substanz gaben 0.1068 Gr. H_2O und 0.6862 Gr. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}$.	Gefunden.	Berechnet für $C_{15}H_{12}$.
C	94.38	94.18	93.75
H	5.62	5.97	6.25

In dem Terpentinöltheer habe ich demnach bisher folgende Kohlenwasserstoffe gefunden:

1) Benzol,
2) Toluol,
3) Xylol (wesentlich 1.3),
4) Unverändertes Terpentinöl,
5) Naphtalin,
6) Phenanthren,
7) Anthracen,
8) Methylanthracen.

Die hier angeführten Körper machen bekanntlich auch einen wesentlichen Bestandtheil des Steinkohlentheers aus. Theilweise sind sie auch schon im Holztheer nachgewiesen. Es knüpft sich daran für mich einestheils die Erwartung, die anderen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers (resp. des Holztheers): die Cumole, Naphtalinbihydrür, Diphenyl, Acenaphten, Fluoren, Chrysen, Pyren, Reten etc. in dem Terpentinöltheer aufzufinden, anderntheils vermuthe ich, dass das Methylanthracen im Steinkohlentheer enthalten ist.

Interessant wären ferner die Versuche, das Terpentinöl einer nicht zu starken Hitze auszusetzen, um schrittweise die Theerbildung zu verfolgen, sowie das Verhalten des Cymols, als dessen Hydrür ja heute das Terpentinöl betrachtet wird, bei starker Hitze zu studiren.

.9. W. Beetz: Ueber eine Elektrolyse mit Wasserstoffentwickelung an beiden Polen.

(Eingegangen am 26. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter obigem Titel hat Herr Elsaesser in diesen Berichten IX, 1818 die Resultate einer Untersuchung mitgetheilt, welche er im chemischen Laboratorium zu Tübingen unter Leitung des Herrn Lothar Meyer ausgeführt hat. Sowohl Herrn Elsaesser, als Herrn Lothar Meyer ist dabei gänzlich entgangen, dass ich denselben Gegenstand, nämlich die Wasserstoffentwickelung an einer Magnesiumanode, schon im Jahre 1866 behandelt und in Poggen-

dorff's Annalen, Bd. 127, p. 45 besprochen habe, sowie dass ein ausführlicher Auszug aus meiner Arbeit in dem Buche zu finden ist, aus welcher man Nachrichten über die vorhandene Literatur am sichersten zu schöpfen pflegt, wenn man eine Arbeit im Gebiete des Galvanismus unternehmen will, in Wiedemann's Lehrbuch des Galvanismus, 2. Auflage, Bd. 1, p. 506. —

Was den Inhalt der von Herrn Elsaesser bekannt gemachten Beobachtungen betrifft, so stimmen dieselben in der Hauptsache mit den meinigen überein, nur geben sie keine Rechenschaft über die Rolle, welche der auch von ihm beobachtete, schwarze Ueberzug spielt, mit welchem sich das Magnesium als Anode in verdünnten Säuren und vielen Salzlösungen bedeckt. Die Nichbeachtung des Umstandes, dass dieser schwarze Ueberzug, den ich für ein Suboxyd des Magnesiums erklärt habe, auch ausserhalb des Stromkreises Wasserstoff entwickelt und sich dabei in Magnesiahydrat verwandelt, ist auch wohl der Grund, weshalb die Menge des aufgelösten Magnesiums nicht immer der gesammten Menge des entwickelten Wasserstoffes aequivalent, sondern einmal beträchtlich zu gross gefunden wurde. Das Verhältniss der an beiden Elektroden entwickelten Wasserstoffmengen zu einander ist, wie ich angegeben habe, bei Anwendung verschiedener Salzlösungen ganz variabel; bei verschiedenen Concentrationen der Bittersalzlösung fand auch Herr Elsaesser dieses Verhältniss ungleich und so gilt wohl die von ihm gemachte Angabe, dass an der Anode immer nur halb soviel Wasserstoff abgeschieden werde, als an der Kathode, nur für die gerade angewandte Concentration der Lösung.

In Bezug auf den ganzen Vorgang dieser abnormen Electrolyse, wie ich denselben auf Grund meiner Beobachtungen dargestellt habe, verweise ich auf meinen oben citirten Aufsatz.

München, im Januar 1877.

---

30. R. Dyckerhoff: Beiträge zur Kenntniss des gechlorten Acetophenons.

Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.
(Eingegangen am 23. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Fortsetzung der nach zwei früheren kurzen Mittheilungen schon in Gang befindlichen Untersuchungen über das in der Methylgruppe chlorirte, von Graebe zuerst dargestellte Acetophenon, welche ich auf Veranlassung des Herrn O. Wallach begonnen habe, hat folgende Resultate ergeben, die ich jetzt schon in noch nicht ganz abgerundeter Form veröffentliche, weil von anderer Seite in ähnlicher Richtung gearbeitet wird.

Wird eine alkoholische Lösung von molekularen Mengen des genannten Chlorids und von Sulfocyankalium am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, so beginnt während einer vorübergehenden Rothfärbung der Flüssigkeit ziemlich rasch die Ausscheidung von Chlorkalium. Aus der von letzterem abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten lange, schöne Nadeln aus, welche in Alkohol, Aether, und Chloroform löslich, in Wasser unlöslich sind.

Aus einem der genannten Lösungsmittel mehrmals umkrystallisirt schmilzt die Substanz, welche gemäss den Analysen der Sulfocyansäureäther $C_6 H_5 . C O C H_2 S . C N$ ist, bei 72—73°. Mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht, wird der Aether reducirt, was an dem stark auftretenden Mercaptangeruch zu erkennen war. Das erwartete Mercaptan $C_6 H_5 C O C H_2 S H$ zu isoliren, ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen.

Bei diesem Reductionsversuch wurde aber ein in allen Lösungsmitteln schwer löslicher Körper erhalten, welcher aus feinen, rosettenförmig gruppirten Nadeln bestand, bei 203—204° unter schwacher Bräunung schmolz und für den die Analysen dieselbe Zusammensetzung wie für den beschriebenen bei 72—73° schmelzenden Sulfocyansäureäther ergab. Die Vermuthung, dass hier ein polymeres (oder vielleicht isomeres) Produkt des letzteren vorliege wurde dadurch bestätigt, dass der ursprüngliche Sulfocyansäureäther durch Kochen mit Salzsäure in das höher schmelzende Produkt übergeführt wurde.

Diese Substanz hat die merkwürdige Eigenschaft sich in Natronlauge in der Kälte und in Ammoniak in der Wärme zu lösen. Aus beiden Lösungsmitteln kann sie durch Salzsäure wieder ausgefällt werden.

Mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil concentrirte auf 4 Theile Wasser) zerfällt der bei 72—73° schmelzende Aether schnell und vollständig unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Benzoësäure,

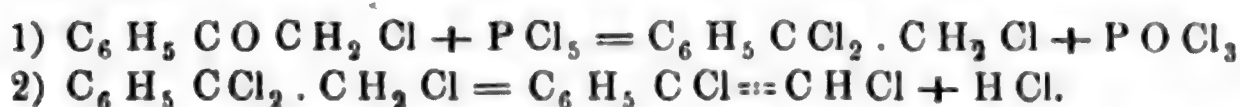
Bei den Versuchen mit $K S H$, $H_2 O$ und $H Cl$ denselben Aether zu verseifen entstanden nur harzige Produkte.

Versuche, durch doppelten Umtausch an dem gechlorten Acetophenon mit Cyankalium, Cyanquecksilber, schwefligsaurem Ammoniak und Kaliumhydrosulfid zu gut charakterisirten Körpern zu gelangen, sind bis jetzt zu keinem befriedigenden Abschluss gekommen.

Sehr glatt verlief indess die Reaction des gechlorten Acetophenons mit Phosphorpentachlorid. In molekularem Verhältniss gemischt findet bei schwachem Erwärmen eine vollständige Verflüssigung der Masse statt.

Beim Destilliren ging unter beständiger Abspaltung von $H Cl$, die sich auch während der Reaction stark entwickelt hatte, zunächst

ein Gemisch von PCl_3 und $POCl_3$ über. Alsdann stieg das Thermometer rasch bis 224°. Zwischen 225 und 231° ging nun die Hauptmenge über. Aus den bis jetzt ausgeführten Analysen dieses Produkts scheint geschlossen werden zu müssen, dass dasselbe 2 Atome Chlor enthält und die Reaction nach folgenden 2 Gleichungen verlaufen ist:



1) $C_6H_5COCH_2Cl + PCl_5 = C_6H_5CCl_2 . CH_2Cl + POCl_3$
2) $C_6H_5CCl_2 . CH_2Cl = C_6H_5CCl = CHCl + HCl$.

Zunächst wäre demnach ein Trichloraethylbenzol und aus diesem schon theilweise während der Reaction ein α-β-Bichlorstyrol entstanden, welches als Monosubstitutionsprodukt des α- oder β-Chlorstyrols ($C_6H_5CH = CHCl$ oder $C_6H_5CCl = CH_2$) aufgefasst werden kann.

Es war weiter zu vermuthen, dass mit diesem neuen Chlorid durch ein salzsäureentziehendes Mittel noch einmal HCl abgespalten wird und die bisher gemachten Versuche haben diese Voraussicht bestätigt. Wird die bei 225—230° siedende Flüssigkeit mit alkoholischem KOH behandelt, so scheidet sich KCl aus und mit Wasserdämpfen lässt sich als Reactionsprodukt ein angenehm riechendes, in Wasser unlösliches Oel gewinnen, das mit Aether ausgeschüttelt und dann rectificirt nicht ganz constant siedet und dessen Analysen auch zeigten, dass das gebildete Produkt noch kein einheitliches sei. Das Reactionsprodukt enthielt noch Chlor, aber für den etwa zu erwartenden Körper $C_6H_5C \equiv CCl$ beträchtlich zu wenig, so dass gleichzeitig beim Kochen mit alkoholischem KOH ein Theil der Substanz in noch aufzuklärender Weise eine vollständige Entchlorung erlitten zu haben scheint. Weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand werden sobald wie möglich gemacht werden.

---

31. W. Bornemann: Ueber Chlorjod.

Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 27. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem hat Hr. Schützenberger im Bulletin de la Société chimique (Heft vom 17. November 1876, p. 1), die Absicht ausgesprochen, eine eingehendere Untersuchung über Chlorjode zu unternehmen.

Da ich nun bereits seit längerer Zeit auf Veranlassung des Hrn. Lothar Meyer mit einer Arbeit über dieselben Körper beschäftigt bin, so sehe ich mich veranlasst, um unliebsamen Collisionen vorzubeugen, hier kurz die von mir bereits gewonnenen Resultate zu veröffentlichen. Meine Untersuchung verfolgte hauptsächlich den Zweck,

das Verhalten der Verbindungen von Cl, Br und Jod mit einander gegen Wasser zu studiren.

Aus Dumas' Beobachtungen, sowie aus Bunsen's Darstellungsweise des J Cl durch Einwirkung von Königswasser auf Jod (Gmelin-Kraut I 2, S. 416) wurde gefolgert (ebendaselbst), dass das J Cl unverändert in Wasser löslich sei, während sowohl Trapp wie Schützenberger angeben, dass es mit Wasser sich sofort zersetze. Ich fand die Angaben der beiden letzteren Autoren vollständig bestätigt. Reines Cl J, in Wasser gebracht, zersetzt sich sofort unter starker Jodausscheidung und Bildung von H Cl und HJO_3; kleine Mengen Chlorjod bleiben jedoch in Lösung. Wie ich mich durch einen directen Versuch überzeugte, ist Cl J in verdünnter Salzsäure ohne Jodausscheidung löslich, ja es gelingt selbst das durch Eintragen von Cl J in reines Wasser ausgeschiedene Jod durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder zu lösen. Es beruht dies natürlich auf der Einwirkung der Salzsäure auf die bei der Zersetzung des Cl J entstandene Jodsäure und findet durch diese Thatsache auch die Darstellungsweise Bunsen's ihre Erklärung.

Ich habe ferner quantitative Versuche angestellt, um zu bestimmen, wie viel Chlor nöthig ist, um in Wasser suspendirtes Jod in Lösung zu bringen und wie viel Chlor überhaupt von in Wasser suspendirtem Jod aufgenommen werden kann und gebe hier kurz die erhaltenen Resultate.

Leitet man Chlor in gewogene Mengen Wasser, die eine bestimmte Quantität Jod enthalten, so lange ein, bis alles Jod verschwunden ist, so beobachtet man nur bei concentrirten Lösungen geringe Jodsäureabscheidung, bei verdünnteren als 1 Th. Wasser auf 1 Th. Jod tritt keine Jodsäureabscheidung ein. Versucht man durch Einleiten von Chlor alles Jod in Jodsäure überzuführen, so gelingt dies nur bei Lösungen, welche auf 1 Th. Jod mindestens 10 Th. Wasser enthalten. Leitet man Chlor ein, so lange die Jod enthaltende Flüssigkeit noch solches aufnimmt, so scheidet sich bei concentrirten Lösungen JO_3H und JCl_3 ab und aus der darüberstehenden, wässerigen, rothbraunen Flüssigkeit kann im luftverdünnten Raume JCl_3 absublimirt werden.

Ich behalte mir vor, Details über diesen Gegenstand, sowie die Resultate meiner Untersuchungen über Br J und Br Cl nach vollständigem Abschluss meiner Arbeiten ausführlich darzulegen.

Tübingen, den 23. Januar 1877.

32. Adolf Baeyer: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

(Eingegangen am 29 Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Aldehyd der Phtalsäure.

Schon seit längerer Zeit[1]) habe ich mich bemüht, die nur eine unbefriedigende Ausbeute liefernde Methode von Kolbe und Wischin[2]) zur Darstellung des Aldehydes der Phtalsäure zu verbessern und bin erst jetzt durch Versuche über die Einwirkung des Jodwasserstoffes auf Phtalylchlorür, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Hessert angestellt habe, zu einem geeigneteren Verfahren gelangt. Die Leichtigkeit, mit der dieser Körper schon in der Kälte von Jodwasserstoff reducirt wird, liess hoffen, hierauf eine allgemeine Methode zur Darstellung der Aldehyde aus den Säuren begründen zu können. Leider hat sich dies aber nicht bestätigt, da die andern Säurechloride nach vorläufigen Versuchen in der Kälte wenig oder gar nicht angegriffen und in der Wärme meistens verharzt werden.

Bringt man das Chlorid mit rauchender Jodwasserstoffsäure zusammen, so bräunt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Jod, die Reaction geht aber nicht weit und man erhält fast nur regenerirte Phtalsäure. Leitet man trockenes Jodwasserstoffgas in langsamem Strome, am besten nach der von mir beschriebenen Methode[3]), über das Chlorid, so ist die Reaction energischer, es wird Chlorwasserstoff und Jod in ziemlicher Menge gebildet, der Process geht aber doch nicht sehr weit und beim Erwärmen tritt unter reichlicher Jodausscheidung Verharzung ein.

Wir überzeugten uns bald davon, dass die Gegenwart des freien Jods der Reaction hinderlich ist; nimmt man dies durch Zusatz von Phosphor weg, so verläuft der Process glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten.

Zur Darstellung des Aldehydes löst man das Phtalsäurechlorid in trockenem Schwefelkohlenstoff auf, fügt auf 10 Theile desselben 3 Theile gelben Phosphor, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzu und leitet unter öfterem Umschütteln einen ganz langsamen Strom Jodwasserstoffgas darüber. Nach etwa 12stündiger Einwirkung wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, durch Zusatz von Wasser der entstandene Jodphosphor zersetzt und die Lösung mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug enthält den Aldehyd und etwas Phtalsäure, welche von unzersetztem Chlorid herstammt und dem Aether durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak entzogen

---

[1]) Diese Berichte II, 98.

[2]) Zeitschrift für Chemie 9, 315.

[3]) Diese Berichte VIII, 154.

werden kann. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Aether in farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche zur vollständigen Reinigung nur einmal aus Wasser umkrystallisirt zu werden brauchen. So wird der Aldehyd in farblosen Nadeln erhalten, welche alle von Kolbe und Wischin angegebenen Eigenschaften besitzen.

Die Zusammensetzung ist:

	Berechnet.	Gefunden.
C	71.6	71.4
H	4.5	4.4.

Durch übermangansaures Kali wird der Aldehyd in alkalischer Lösung sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt. Durch Kalilauge wird derselbe beim Kochen und auch bei längerem Stehen in eine neue Säure übergeführt. Mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und der berechneten Menge rothen Phosphors auf 180—200° erhitzt, geht er glatt in ein Gemenge von Kohlenwasserstoff über, welches zwischen 112—120° siedet und eine Zusammensetzung zeigt, die in der Mitte zwischen der des Toluols und des Xylols liegt.

Herr Hessert setzt die Untersuchung des Phtalaldehydes fort.

II. Amidophtalsäure.

Die Amidophtalsäure ist noch höchst ungenügend und die Oxyphtalsäure, als Derivat der Phtalsäure noch gar nicht bekannt, ich habe daher schon vor längerer Zeit Herrn Bührig veranlasst, sich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen.

Nach einer Unterbrechung dieser Untersuchung, welche durch die Abreise desselben verursacht war, hat Herr W. Königs die Fortsetzung der Arbeit übernommen, deren Resultate wegen des Interesses, welches die Oxyphtalsäure inzwischen erregt hat, im Folgenden mitgetheilt werden sollen, obgleich es wünschenswerth gewesen wäre, die Veröffentlichung noch etwas hinausschieben zu können.

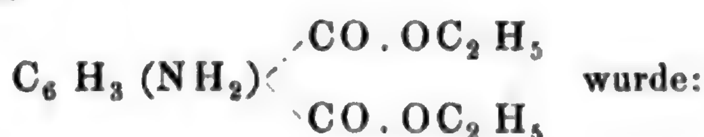
Die Untersuchung der Amidophtalsäure bietet wegen ihrer Unbeständigkeit eigenthümliche Schwierigkeiten dar. So hat Hugo Müller, der Entdecker derselben, nur ein zersetztes Produkt in Händen gehabt und Faust hat bei der Einwirkung von Salzsäure und Zinn auf Nitrophtalsäure nicht Amidophtalsäure, sondern Amidobenzoësäure erhalten. Es geht dies so weit, dass die Amidophtalsäure sich schon beim Eindunsten der wässerigen Lösung unter Gelbfärbung zersetzt.

Wegen der leichten Oxydirbarkeit der Säure kann man sie auch nicht durch salpetrige Säure in Oxyphtalsäure überführen, es tritt sofort intensive Gelbfärbung und anderweitige Zersetzung ein. Bessere Resultate erhält man indessen, wenn man sich anstatt der freien Nitrophtalsäure des Aethers derselben bedient.

Nitrophtalsäureäther, durch Einwirkung von Salzsäure auf eine erhitzte alkoholische Lösung der Säure erhalten, wird durch Behandeln

mit kohlensaurem Natron von beigemengtem sauren Aether befreit. Zu einer Lösung des so erhaltenen, leicht krystallisirenden, neutralen Aethers in 2 Vol. Alkohol setzt man 10 Vol. Salzsäure (spec. G. 1.09) und trägt unter häufigem Schütteln und Kühlen mit Eis allmählich Zinkstaub ein, bis alle Oeltropfen verschwunden sind und sich deutliche Gasentwickelung zeigt. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser verdünnt, die Säure mit kohlensaurem Natron nahezu abgestumpft und dann essigsaures Natron hinzugefügt. Der Amidophtalsäureäther scheidet sich dabei in farblosen Tropfen ab, die sich bald zu Krystallen vereinigen. Aus Alkohol krystallisirt der Aether in grossen, farblosen, kurzen Prismen, welche nach Messungen des Hrn. Groth dem monoklinen System angehören.

Für die Formel



$$C_6 H_3 (NH_2)\left\langle\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix}\right. \quad \text{wurde:}$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	60.77	60.97
H	6.33	6.7
N	5.9	5.9.

Der Amidophtalsäureäther löst sich ohne Veränderung in Salzsäure auf und wird durch Neutralisation oder Zusatz von essigsaurem Natron aus der Lösung gefällt.

Versetzt man eine saure Lösung des Aethers mit salpetrigsaurem Kali und erwärmt sie, so scheidet sich ein Oel ab, welches nicht krystallisirt und auch nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Durch Kochen mit Kalilauge wird es verseift und giebt eine Säure, welche sehr leicht löslich ist und zu einem Firniss eintrocknet.

Diese Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach Oxyphtalsäure.

Die Verfolgung des Gegenstandes bleibt vorbehalten.

III. Diphenylenglycolsäure.

Graebe[1]) hat in seiner Untersuchung über das Phenanthren die Angabe gemacht, dass das Phenanthrenchinon, mit Kalilauge gekocht, erst schmutzig grün wird und sich dann mit rothbrauner Farbe löst. Er fand ferner, dass bei Wasserzusatz und Zutritt von Luft aus dieser Lösung die grüne Kaliumverbindung des Phenanthrenchinhydrons abgeschieden wird, und dass bei stärkerem Eindampfen und Erhitzen die Schmelze unter Entwickelung von Diphenyldämpfen farblos wird.

Nach einer Mittheilung meines Freundes Heinrich Caro sind diese Beobachtungen unvollständig, indem sich beim Kochen des Phenanthrenchinons mit Kali oder Natronlauge unter geeigneten Umstän-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 145.

den eine neue, farblose, schön krystallisirende Säure bildet, welche ein gut krystallisirendes Kalksalz liefert und leicht daran erkannt werden kann, dass sie, mit Schwefelsäure erwärmt, eine blaue Lösung giebt. Hr. Caro hat diese Substanz nur vorläufig untersucht und mir die weitere Verfolgung derselben überlassen. Ich habe in Folge dessen Hrn. Paul Friedländer veranlasst, den Körper, welchen man seinem Verhalten nach Diphenylenglycolsäure nennen kann, eingehender zu studiren und theile im Folgenden seinen Bericht über die ersten Resultate dieser Untersuchung mit.

Erwärmt man Phenanthrenchinon mit Natronlauge in einer Schale, so färbt sich dasselbe, wie Graebe beobachtet hat, braungrün und geht zum Theil mit brauner Farbe in Lösung. Bei längerem Kochen wird die Lösung farblos, wobei das Auftreten von Diphenyl sich deutlich durch den Geruch erkennen lässt. Auf Zusatz einer Säure scheiden sich jetzt schwach gelblich gefärbte Krystalle eines Körpers aus, der mit den als Zwischenprodukten gebildeten Hydrochinonen nicht die mindeste Aehnlichkeit zeigt. Derselbe ist schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein und bildet dann weisse Blättchen, welche bei 161—162° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt bleibt derselbe in der Kälte farblos, beim Erwärmen löst er sich mit prachtvoll indigoblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Dasselbe Verhalten zeigt der geschmolzene Körper schon in der Kälte. Von Alkalien wird er leicht und ohne Färbung gelöst, Säuren fällen ihn aus der Lösung unverändert aus.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel:

$$C_{14}\,H_{10}\,O_3 + \tfrac{1}{2}\,H_2\,O$$

stimmen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	71.49	71.59
H	4.63	4.67.

Bei 80° geht das Krystallwasser fort

Verlust.

Berechnet.	Gefunden.
3.59	3.72

und man erhält jetzt Zahlen, welche der Formel

$$C_{14}\,H_{10}\,O_3$$

entsprechen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	74.36	74.54
H	4.33	4.36.

Die Zusammensetzung der Säure wird durch die Analyse des Kalksalzes bestätigt, welches leicht durch Kochen derselben mit Kalkmilch

erhalten wird. Nach Entfernen des überschüssigen Kalkes und Eindampfen krystallisirt das Salz in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystallen aus, welche die Zusammensetzung:

$$(C_{14}\,H_9\,O_3)_2\,Ca + 2\,H_2\,O$$

besitzen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	64.80	64.95
H	4.17	4.43
Ca	7.6	7.83.

Vergleicht man die Zusammensetzung der neuen Säure $C_{14}\,H_{10}\,O_3$ mit der des Phenanthrenchinons $C_{14}\,H_8\,O_2$, so ergiebt sich, dass sie durch Aufnahme von einem Molekül Wasser aus dem letzteren entstanden ist. Die einfachste Annahme über ihre Constitution wäre daher die, dass die Chinongruppe $C_2\,O_2$ des Phenanthrenchinons sich durch Aufnahme von Wasser in eine Aldehyd- und eine Säuregruppe verwandelte unter Bildung der Aldehydosäure der Diphensäure:

$$\begin{array}{l} C_6\,H_4 \cdots COH \\ \vdots \\ C_6\,H_4 \cdots CO_2\,H \end{array}.$$

Eine solche Säure müsste aber bei der Oxydation Diphensäure geben und dies ist nun nicht der Fall.

Erhitzt man die Substanz mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so spaltet sich Kohlensäure ab und man erhält einen in Wasser und Alkalien unlöslichen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 82° schmilzt und der Analyse nach Diphenylenketon ist.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dass das Phenanthrenchinon beim Kochen mit Natronlauge eine ähnliche Umwandlung erfährt wie das Benzil, indem durch Wasseraufnahme und molekulare Umlagerung eine der Benzilsäure entsprechende Diphenylenglycolsäure entsteht:

$$\underset{\text{Benzil.}}{C_6\,H_5\,.\,CO\,CO\,C_6\,H_5} + H_2\,O = \underset{\text{Benzilsäure.}}{\begin{array}{l} C_6\,H_5 \\ \vdots \quad \diagup CO_2\,H \\ C \\ \vdots \quad \diagdown OH \\ C_6\,H_5 \end{array}}$$

$$\underset{\text{Phenanthrenchinon.}}{\begin{array}{l} C_6\,H_4 \cdots CO \\ \vdots \qquad\quad | \\ C_6\,H_4 \cdots CO \end{array}} + H_2\,O = \underset{\text{Diphenylenglycolsäure.}}{\begin{array}{l} C_6\,H_4 \diagdown \qquad \diagup CO_2\,H \\ \vdots \qquad\quad C \\ C_6\,H_4 \diagup \qquad \diagdown OH \end{array}}$$

Die weitere Untersuchung bleibt vorbehalten.

33. R. Ulbricht: Bemerkungen über Weinanalyse und Zuckerbestimmung.

(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In seiner Correspondenz in No. 19 dieser Berichte vom Jahre 1876 macht Hr. Henninger über eine Methode des Hrn. Magnier de la Source Mittheilung, den Trockensubstanz-Gehalt der Weine durch Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum zu bestimmen.

Ich sehe mich hierdurch zu der Mittheilung veranlasst, dass ich schon im Jahre 1874 Versuche, die festen Stoffe des Weines durch Eintrocknen desselben über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid zu bestimmen, ausführen liess. Dieselben hatten ein so günstiges Resultat, dass ich seitdem nur in dieser Weise den Gehalt der Weine an Trockensubstanz bestimme; die Methode ist selbstverständlich auch zur Bestimmung des Wassergehaltes in anderen, auch festen Stoffen geeignet. Ein Wein, welcher nach dem Verkochen des Alkohols das spec. Gew. 1.0077, nach Balling 1.925 pCt. Trockensubstanz entsprechend, besass, lieferte nach vorherigem Abdampfen von circa 5 Grm. in kleinen, in einem Sandbade stehenden Stöpselgläschen und nachherigem 8tägigem Trocknen über concentrirter Schwefelsäure und eben so langem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid:

Abdampfen des	Weins	bei	70^0 C.	= 2.139 pCt.	Trockensubstanz
-	-	-	65^0 C.	= 2.141 -	-
-	-	-	60^0 C.	= 2.149 -	-

Derselbe Wein ergab beim Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure und wasserfreier Phosphorsäure

a. 2.145 pCt. Trockensubstanz
b. 2.157 - -

2.151 pCt. Trockensubstanz.

Noch sei bemerkt, dass ich diese Methode im Juli 1875 Hrn. Weigelt, Vorstand der Versuchsstation Rufach für Elsass-Lothringen, empfahl und ihm später 1 Exemplar meines Glycerin-Sandbades sammt Trocknengläschen zusandte.

Dieselbe Correspondenz enthält ferner einen Vorschlag des Hrn. E. Perrot, bei der Zuckerbestimmung nach Fehling das erhaltene Oxydul in Salpetersäure zu lösen und mit Cyankalium zu titriren.

Auch diese Methode ist schon seit Juni des vorigen Jahres im hiesigen Laboratorium im Gebrauch und befriedigt bei sorgfältiger Ausführung sehr. Zuerst empfahl ich die Titrirung mit Cyankalium einem meiner Collegen, der sie mit Erfolg gelegentlich einer Untersuchung über die saccharificirende Wirkung der Diastase anwendete; seit 1. December vorigen Jahres benutze auch ich diese Methode bei meiner Untersuchung über die Methoden der Zuckerbestimmung. Um die

Genauigkeit der Methode zu zeigen, greife ich aus meinem Arbeits-Journal ohne Auswahl einige Versuche heraus. Die verbrauchte Menge Cyankalium betrug:

27. Debr. 76	12.667 C.C.	Differenz	1.68 pCt.
	12.458 -		
5. Jan. 77	31.619 -	-	2.30 -
	30.909 -		
12. - -	62.381 -	-	0.23 -
	62.524 -		
22. - -	48.830 -	-	0.10 -
	48.783 -		

Diese Werthe beziehen sich auf 100 C.C. zur Reduction des Kupferoxyds verwendeter, stark verdünnter Zuckerlösung.

Ich werde später meine nahezu vollendete Untersuchung über die Parkes'sche Cyankalium-Methode veröffentlichen. Hier sei nur erwähnt, dass dieselbe nur dann ganz übereinstimmende Resultate liefert, wenn man mit gleichen Mengen Salpetersäure und Ammon, bei gleicher Endverdünnung, mit gleich concentrirter Cyankaliumlösung und so arbeitet, dass die Titrirungen in gleicher Zeit vollendet werden.

---

34. R. Ulbricht: Ueber Glasgewichte.

(Eingegangen am 29. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich kann es mir nicht versagen, meinen Herren Collegen bei einem etwaigen Ankaufe von Gewichten aus Bergkrystall die grösste Vorsicht zu empfehlen. Mir sind im vorigen Jahre von einem Berliner Mechaniker Glasgewichte für solche aus Bergkrystall geliefert worden. Der Preis des Satzes stellte sich um 40 Mark niedriger als für einen gleich grossen Satz des Hrn. Stern in Stein, und um circa 20 Mark höher als für Glasgewichte in Wien. Hr. Hofrath Iller, Director der Normalaichungscommission in Wien, hatte die Güte, mich das spec. Gew. der Glasgewichte bestimmen zu lassen und wurde gefunden:

für das 100-Grammstück die Dichte zu 2.45335,
- - 50- - - - - 2.43862.

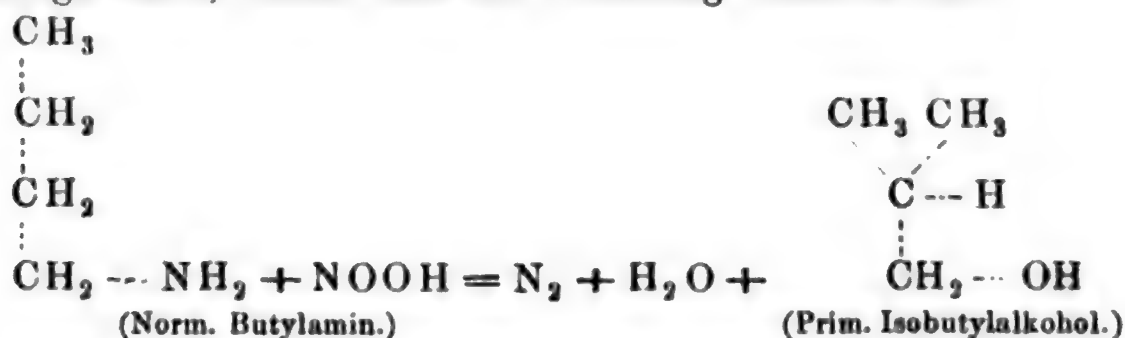
Die von mir vorgenommene Bestimmung des spec. Gew. der übrigen Stücke lieferte den vorstehenden sehr nahe kommende Werthe.

---

35. Victor Meyer, J. Barbieri und Fr. Forster: Untersuchungen über Umlagerungen. III.[1])

(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter der allmählig ziemlich angewachsenen Zahl sogenannter Umlagerungsreactionen, von denen weitaus die meisten sich durch Abspaltung gewisser Atomgruppen und Wiederanlagerung derselben in anderer Anordnung erklären, befinden sich einige, welche dem chemischen Verständniss zur Stunde noch völlig unzugänglich sind. Dies gilt wohl von keiner Umsetzung in höherem Masse, als von der von Linnemann und v. Zotta[2]) beschriebenen Umwandlung des normalen Butylamins in primären Isobutylalkohol durch salpetrige Säure, welche nach der Gleichung verlaufen soll:



Dass diese, mit einer vollständigen Sprengung und Wiederherstellung der Kohlenstoffkette verbundene Umwandlung ungleich schwerer verständlich ist, als die (nur partielle) Umwandlung des primären Propylamins in secundären Propylalkohol liegt auf der Hand. Denn, wie V. Meyer und Forster nachgewiesen haben (l. c.) wird bei dieser letzteren Reaction einerseits reichlich der zu erwartende primäre Propylalkohol gebildet, andererseits zerfällt der grösste Theil des Propylamins bei Einwirkung von salpetriger Säure in Stickstoff, Wasser und Propylen, welches letztere sich dann mit Wasser zu Isopropylalkohol verbindet. Wir gestehen offen, dass wir, trotz der bestimmten Mittheilung Linnemann's und Zotta's, an die Möglichkeit der Umwandlung von normalem Butylamin in primären Isobutylalkohol nicht zu glauben vermochten[3]) und wir haben daher ihre Untersuchung wiederholt. Hierbei hat es sich ergeben, dass diese Angabe eine irrige ist. Der entstehende primäre Alkohol erwies sich als normaler Butylalkohol; ausser-

---

[1]) Vgl. Berichte IX p. 529 und 535.

[2]) Liebig's Annalen 162, p. 3.

[3]) Erlenmeyer hat bekanntlich vor kurzem (Liebig's Annalen 181, 126) die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass normalbuttersaurer Kalk bei zehnjährigem Aufbewahren seiner wässrigen Lösung im zugeschmolzenen Rohr allmählig theilweise in isobuttersauren übergeht. Diese Umwandlung ist zwar höchst auffallend, aber als gänzlich unbegreiflich, wie es die Umwandlung des normalen Butylamins in primären Isobutylalkohol wäre, vermögen wir sie nicht zu bezeichnen. Es erscheint uns nicht undenkbar, dass bei der jahrelangen Ein-

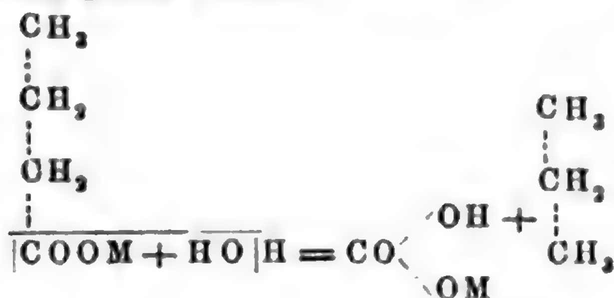
dem entsteht secundärer Butylalkohol neben reichlichen Mengen von normalem Butylen, welches letztere ohne Zweifel, indem es sich mit Wasser verbindet, die hierdurch leicht verständliche Bildung des secundären Alkohols veranlasst. Primärer Isobutylalkohol wird dagegen absolut nicht gebildet.

Gewinnung des normalen Butylamins.

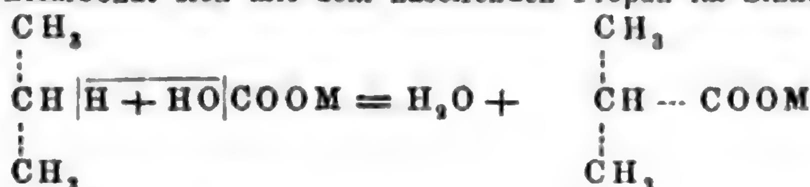
Als wir unsere Untersuchung begannen, war die interessante Entstehung des normalen Butylalkohols aus Glycerin, welche Fitz[1]) entdeckt hat, noch unbekannt. Wir bereiteten daher Anfangs den Alkohol nach dem Verfahren von Lieben und Rossi, nur arbeiteten wir nicht mit Portionen von 10 Gr. der Mischung von butters. und ameisens. Kalk, sondern verarbeiteten, ohne Nachtheil für die Ausbeute, zuerst je 50, später sogar je 70 Gr. in einer Operation, indem wir uns der von ter Meer[2]) construirten Flachretorte bedienten. Später hat Hr. Fitz uns eine grössere Menge normalen Butylalkohols, aus Glycerin dargestellt, zum Geschenk gemacht. Für diese Liberalität, die uns nicht nur die vorliegende Arbeit wesentlich erleichterte, sondern die Möglichkeit gewährt, im hiesigen Laboratorium einige weitere Versuche über normale Butylverbindungen anzustellen, sind wir demselben zu grösstem Dank verpflichtet. Der Alkohol wurde mittelst Jod und rothem Phosphor in Jodür verwandelt und für die Untersuchung nur reines, sorgfältig rectificirtes normales Jodbutyl verwandt. Je 30 Gr. Alkohol, 55 Gr. Jod und 4,5 Gr. Phosphor lieferten je 66 Gr. rectificirtes Jodür. Zur Darstellung des Amins benutzten wir das sehr empfehlenswerthe Linnemann'sche, von V. Meyer und Forster[3]) modificirte Verfahren, indem wir das Jodbutyl (je 40 Gr.)

---

wirkung des Wassers auf ein normalbuttersaures Salz allmählig eine Anzahl Moleküle nach der Gleichung gesetzt werden:



und dass das Bicarbonat sich mit dem nascirenden Propan im Sinne des Schema's:



zu isobuttersaurem Salz umsetzt.

[1]) Diese Berichte IX, p. 1350.

[2]) ibid. IX, 844.

[3]) ibid. IX, 536 u. 537.

auf Silbercyanat (je 60 Gr.) im Wasserbade einwirken liessen, die Masse im Reactionskolben selbst, ohne sie vom Jodsilber zu trennen, mit gepulvertem Aetznatron (je 70 Gr.) gemischt aus dem Oelbade destillirten und die Dämpfe in Salzsäure auffingen. Der beim Verdampfen bleibende Rückstand wurde durch Extraction mit absolutem Alkohol vom (reichlich entstandenen) Salmiak befreit. Im Ganzen gaben 294 Gr. Jodür 81 Gr. fast trocknes salzsaures Butylamin.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf normales Butylamin

nahmen wir ganz in der von Linnemann beschriebenen Weise vor, indem wir das salzsaure Butylamin in Portionen von ca. 15 Gr. der Einwirkung von Silbernitrit aussetzten. Alle Erscheinungen sind genau dieselben wie bei der früher von V. Meyer und Forster ausführlich beschriebenen Zersetzung des normalen Propylamins mit salpetriger Säure. Auch hier entstehen reichlich basische Destillate, die durch nochmalige Destillation mit verdünnter Schwefelsäure entfernt wurden. Da wir in genau derselben Weise arbeiteten, so beschränken wir uns darauf, auf die bezügliche Abhandlung (l. c.) zu verweisen. Die gebildeten Alkohole und das Dibutylnitrosamin sammelten sich in den Wasser enthaltenden Vorlagen, das Butylen entwich mit dem Stickgase und wurde durch Brom, das von den Vorlagen durch eine mit Natronlauge gefüllte U-Röhre getrennt war, absorbirt.

Aus den wässrigen Destillaten, auf denen reichlich Oel schwamm, wurden die Alkohole sammt dem Nitrosamin in bekannter Weise durch Destillation und Abscheidung mit Pottasche gewonnen.

Untersuchung des Rohalkohols.

Im Ganzen erhielten wir aus 81 Gr. salzsaurem Normalbutylamin 18 Gr. Rohalkohol. Von 9 Gr. desselben gingen 5 Gr. unter 120° über, der Rest von 4 Gr. trieb die Säule des Thermometers rasch über 200°. Aus den höher siedenden Antheilen gewonnen wir leicht durch Rectification eine stickstoffreiche Flüssigkeit von nahezu constantem Siedepunkt, welche man nach ihrer Entstehungsweise für ein Butylnitrosamin halten muss, da bei der analogen Reaction in der Aethyl- und Propylreihe bekanntlich nach Linnemann stets die betreffenden Nitrosamine entstehen. Dieselbe bildet ein schwachgelb gefärbtes öliges Liquidum, welches bei 234—237° C. (corr.) siedet. Angezündet verbrennt sie mit fahler Stickstoffflamme.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet für $N(C_4H_9)_2NO$	Gefunden.
N	17.72	17.64

Da wir, nach den Ergebnissen unserer Untersuchung über die Zersetzung des normalen Propylamins mit salpetriger Säure von vorn herein die Anwesenheit von primären und secundärem Butylalkohol in dem Rohalkohol erwarteten, so führten wir eine Probe des Alkohols in Jodür über und destillirten von diesem 0,5 Gr. mit 1 Gr. $AgNO_2$ und 1 Gr. Sand. Das ölige Destillat verhielt sich genau so wie das bei dem analogen Versuche in der Propylreihe erhaltene (d. Ber. IX, 539). Mit Kali und Kaliumnitrit behandelt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, gab es die Pseudonitrol- und die Nitrolsäurereaction gleichzeitig; das Chloroform sank als bläuliche Schicht zu Boden, während Kalizusatz die wässrige Flüssigkeit intensiv roth färbte. Hierdurch war das Vorhandensein von primärem und secundärem Alkohol bewiesen.

Nachweis des normalen primären Butylalkohols. Normalbuttersäure.

Da die beiden Alkohole nur Butylalkohole sein konnten, so war bei vollständiger Oxydation mit überschüssiger Chromsäure die Bildung einer Mischung von Buttersäure und Essigsäure zu erwarten, da der primäre Alkohol Buttersäure, der secundäre Aethylmethylketon liefern musste, das bei weiterer Oxydation in Essigsäure übergeht. Um daher die Buttersäure rein und frei von Essigsäure zu erhalten, wandten wir genau denselben Weg an, der uns (l. c.) dazu geführt hatte, aus der Mischung von primärem und secundärem Propylalkohol durch Oxydation reine Propionsäure zu gewinnen: wir setzten zu dem an einem sehr langen aufsteigendem Kühler siedenden, in Wasser vollständig gelösten Alkohol (2 Theile) sehr allmählig und in kleinen Antheilen nur soviel des Oxydationsgemisches (3,1 Theile $K_2 Cr_2 O_7$ und 5 Theile $H_2 SO_4$, die mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt war), dass det primäre Alkohol in Aldehyd (und etwas Säure), der secundäre in Keton übergehen musste, oxydirten den Aldehyd mit Silberoxyd und gewannen so die Säure und das Keton rein.

Nachdem die ganze Menge des Oxydationsgemisches zugesetzt war, wurde kurze Zeit destillirt, so lange nämlich, bis eine Probe des wässrigen Destillats mit Pottasche kein Oel mehr abschied. Die Pottaschelösung (sie sei *A* genannt wurde von Neuem destillirt und das Destillat mit dem zuerst erhaltenen, wässrigen, stark aldehydartig riechende Destillat vereinigt mit aufgeschlämmtem Silberoxyd einige Augenblicke am Rückflusskühler aufgekocht. Sogleich verschwand der Aldehydgeruch, während sich ein Silberspiegel abschied. Die Masse nunmehr wieder destillirt, lieferte eine wässrige Flüssigkeit, die auf Pottaschezusatz ein Oel von intensivem Acetongeruch abschied. Dasselbe sei mit *B* bezeichnet. Um die Buttersäure zu gewinnen wurde die Chromoxydlösung mit der Pottaschelösung *A* und den Silberrückständen

vereinigt, stark mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, so lange noch sauer reagirende Tropfen übergingen. Es destillirte nunmehr reine Normalbuttersäure über. Die wässrige, äusserst verdünnte Säurelösung wurde mit Kalkwasser übersättigt, der überschüssige Kalk siedend mit Kohlensäure ausgefällt, filtrirt und dann eingedampft. Bei einer gewissen Concentration der Lösung schieden sich an der Oberfläche derselben reichlich die fettglänzenden, weissen Krystalle des normalbuttersauren Kalkes aus, die sich in der Kälte wieder auflösten. Wir bereiteten uns nun eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung des Kalksalzes, indem wir die ganze Menge des erhaltenen Salzes mit soviel Wasser andauernd verrieben, dass nur ein minimaler Rückstand blieb, von welchem abfiltrirt wurde. Die so erhaltene, vollkommen klare Lösung, in ein Glasrohr eingeschmolzen, trübte sich beim Erwärmen im Wasserbade und verwandelte sich noch unter 100° in einen Brei prächtiger, perlmutterglänzender Krystalle, die sich in der Kälte allmälig wieder lösten. Ein anderer Theil der gewonnenen Buttersäure wurde in Silbersalz übergeführt und dies analysirt. Die Analyse ergab:

	Berechnet für buttersaures Silber.	Gefunden.
Ag	55.38	55.16

Um noch den Beweis zu führen, dass die von uns erhaltene Buttersäure nicht nur wesentlich Normalbuttersäure ist, sondern überhaupt keine Spur Isobuttersäure enthält, wurde das eben beschriebene Kalksalz in einer Schaale eingedampft, bis sich der grösste Theil in der Hitze abgeschieden hatte und nun heiss mittelst der Pumpe filtrirt. Das geringe Filtrat schied nicht nur beim Erkalten keine Krystalle ab, sondern lieferte abgedampft wieder reines Calciumbutyrat, dessen bei Zimmertemperatur gesättige Lösung die Erscheinung des Erstarrens in der Wärme wiederum aufs vollkommenste zeigte. Da nun nach Erlenmeyer schon eine sehr geringe Beimengung von Calciumisobutyrat diese Erscheinung aufhebt, bei unserem Versuche dies Salz aber in der letzten Lauge hätte angesammelt sein müssen, so folgt die Abwesenheit jeder nachweisbaren Spur Isobuttersäure und es ist also die durch Oxydation des Alkohols erhaltene Säure reine Normalbuttersäure. Der aus normalem Butylamin mit salpetriger Säure entstehende primäre Alkohol ist also auch nicht Iso- sondern Normalbutylalkohol.

Linnemann hat die von ihm aus dem Alkohol erhaltene Buttersäure ins Silbersalz übergeführt und dies vollständig analysirt. Er hat indessen weder seine Löslichkeit bestimmt, noch das Kalksalz daraus bereitet, um die Säure als Isobuttersäure zu charakterisiren und dadurch seine Behauptung, der Alkohol sei primärer Isobutyl-

alkohol, zu rechtfertigen. Diesen Schluss zieht er vielmehr allein aus die Siedepunktsbestimmung des aus dem Alkohol erhaltenen Jodürs.

Nachweis des secundären Butylalkohols. Aethylmethylketon.

Wie erwähnt, hatten wir bei Oxydation des Alkohols mit 1 Atom Sauerstoff ausser dem Aldehyd eine acetonartige Flüssigkeit (als *B* bezeichnet) erhalten, die vom Aldehyd durch Behandeln mit Silberoxyd getrennt, war. Aus dem Destillat mittelst Pottasche abgeschieden und getrocknet bildete sie ein farbloses Liquidum, das bei ca. 80° zu kochen begann, dessen letzte Antheile aber das Thermometer über 100° steigen liessen. Aethylmethylketon siedet bei 81°; es lies sich vermuthen, dass die Substanz aus diesem, vermischt mit Butyläthern, bestand. In einer mässig concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron löst sich die Flüssigkeit unter Erwärmung und Zurücklassung einer geringen Oelschicht, offenbar jener höher siedenden Beimengung, die, wie ein besonderer Versuch zeigte, in $NaHSO_3$ lösung ganz unlöslich war. In einer gesättigten Lösung von $NaHSO_3$ löste sich die Flüssigkeit unter starker Erbitzung, (wieder unter Zurücklassung jener kleinen Oelschicht) und beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem festen Krystallbrei. Um das Keton zu isoliren wurde die ganze Flüssigkeit mit überschüssigem $NaHSO_3$ geschüttelt, Wasser zugesetzt und die aufschwimmende Oelschicht mit der Püpette entfernt; um jede Spur derselben fortzunehmen wurde noch mit Aether geschüttelt, dieser abgehoben und der Aetherrest verjagt. Die Lösung des ketonschwefligsauren Natrons, nunmehr mit Kalilauge destillirt gab ein wässriges Destillat, aus welchem durch Pottasche das gereinigte Aethylmethylketon als absolut wasserhelle Schicht abgeschieden wurde. Ueber geschmolzener Pottasche entwässert, ging es von 78—82° über und erstarrte mit gesättigter $NaHSO_3$-Lösung zur blendend weissen Krystallmasse. Die Krystalle, von etwas überschüssig gelassenen Keton und Wasser durch Abpressen befreit und über Schwefelsäure getrocknet, sind reines äthylmethylketonschwefligsaures Natrium,

$$C_4H_8O, NaHSO_3$$

Ihre Analyse ergab:

	Berechnet für Aethylmethylketonschwefligs. Natrium.	Gefunden.
Na	13.05	12.72

Der Rohalkohol enthält demnach neben primärem Normalbutylalkohol: secundären Butylalkohol.

Vollständige Oxydation des Alkohols.

Um zu erfahren, welches das Mengenverhältniss von primärem und secundärem Butylalkohol in dem Rohalkohol ist, haben wir (wie-

derum genau ebenso wie wir es früher bei den Versuchen in der Propylreihe thaten) denselben mit einen Ueberschuss von Chromsäure so lange gekocht, bis das gebildete Keton vollständig in Essigsäure übergegangen war. Diese Untersuchungsmethode musste über das Verhältniss Aufschluss geben, da nach den Versuchen von Grünzweig Normalbuttersäure durch Chromsäure selbst bei 150° noch nicht angegriffen wird. Wir liessen zu diesem Behufe 1 Grm. des Alkohols allmälig zu einem, am Rückflusskühler kochenden Oxydationsgemisch von 20 Grm. $K_2 Cr_2 O_7$ und 14 Grm. $H_2 SO_4$ (die mit dem 3fachen Vol. Wasser verdünnt war) fliessen, und kochten schliesslich die Mischung noch so lange, bis jede Spur von Aldehyd- und Acetongeruch verschwunden war. Die Fettsäuren wurden nun mit Wasser abdestillirt und in bekannter Weise in Silbersalze verwandelt, unter möglichst vollständiger Vermeidung jedes Verlustes an Silbersalz durch Aufarbeitung der Mutterlaugen. Das erhaltene Silbersalz ergab 59.17 pCt. Ag. Da das Acetat 64.67, das Butyrat 55.38 pCt. Silber enthält, so waren demnach vom ersteren 40.9, vom letzteren 59.1 pCt. in dem Salzgemisch enthalten. Demnach bestand das Alkoholgemisch selbst aus 71 pCt. primärem und 29 pCt. secundärem Butylalkohol. Es versteht sich von selbst, dass dies Zahlenverhältniss nur als ein annähernd richtiges aufzufassen ist.

Butylen.

Wie oben erwähnt, entweicht bei der Zersetzung des salpetrigsauren Normalbutylamins durch Kochen mit Wasser neben Stickgas reichlich Butylen; dies mussten wir erwarten, nachdem wir früher (l. c.) bei der analogen Reaction in der Propylreihe das Auftreten grosser Mengen Propylens beobachtet hatten, und wir leiteten daher das entweichende Stickgas durch Brom. Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms durch Natronlauge hinterblieb ein schweres Oel das nach zweimaliger Rectification den (corr.) Siedepunkt 162—165° zeigte. Bei der Analyse ergab es:

	Berechnet für Butylenbromid.	Gefunden.
Br	74.07	74.14

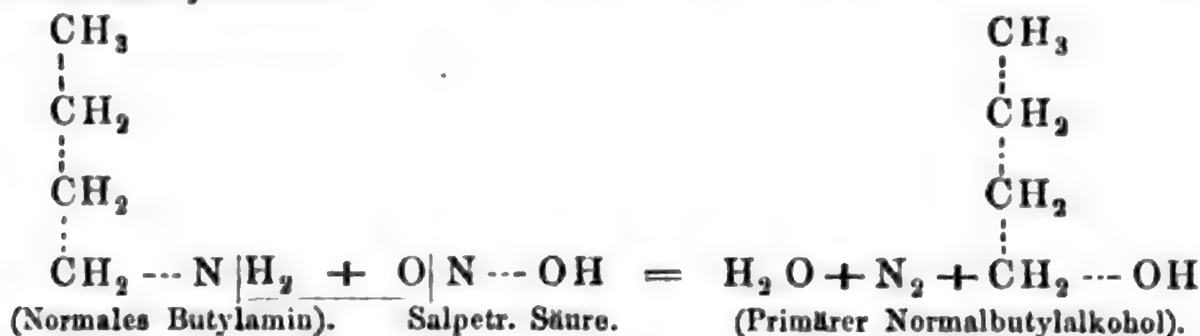
Die Substanz bildete ein durchsichtiges, angenehm ätherisch riechendes, leicht bewegliches Liquidum. Seine Eigenschaften und Zusammensetzung beweisen, dass es normales Butylenbromid

$$CH_3 - CH_2 - CHBr - CH_2 Br$$

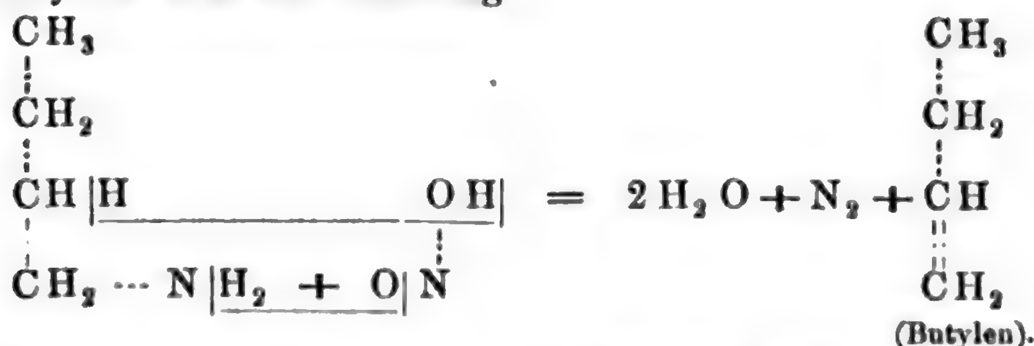
(Siedep. 165—166°) war.

Aus dem Mitgetheilten erhellt, dass die Zersetzung des normalen Butylamins durch salpetrige Säure absolut analog derjenigen verläuft, welche nach unseren Versuchen das normale Propylamin durch

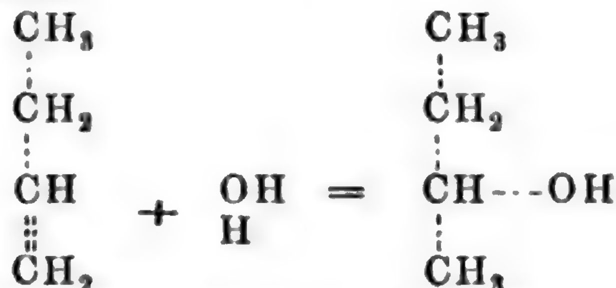
dies Agens erleidet. Ein Theil des Amins geht glatt in den zugehörigen Alkohol über; so entsteht der von uns gefundene primäre Normalbutylalkohol:



Aber ein grosser Antheil des Amins zerfällt in Stickstoff, Wasser und Butylen nach der Gleichung:



Von dem gebildeten Butylen entweicht ein Theil als Gas, während ein anderer Theil desselben sich mit Wasser zu secundärem Butylalkohol verbindet.



Wie man sieht, besteht zwischen Linneman's und und unseren Beobachtungen keinerlei Uebereinstimmung. Denn während Linnemann (ausser Stickstoff und Wasser) kein anderes Produkt als primären Isobutylalkohol beobachtet hat, fanden wir von letzteren keine Spur, dagegen, abgesehen von Stickstoff, Wasser und dem Nitrosamin, primären und secundären Butylalkohol sowie normales Butylen.

Zürich, Januar 1877.

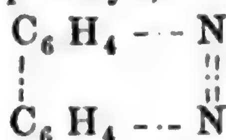
---

36. Heinrich Wald: Ueber Azoverbindungen des Diphenyls.

(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im folgenden erlaube ich mir kurz über einige Versuche zu berichten, an deren Beendigung ich vorläufig verhindert bin, und die daher für später vorbehalten bleiben muss.

In der Absicht, Azodiphenyl,



(dessen Isomerie oder Identität mit Claus' Azophenylen noch nicht festgestellt ist) zu gewinnen, liess ich, auf den Rath des Hrn. V. Meyer, Natriumamalgam auf die isomeren Dinitrodiphenyle einwirken. Bekenntlich hat schon Claus[1]) versucht, von diesem aus zum Azophenylen zu gelangen, er erhielt indessen, sowohl mit alkoholischem Kali als mit Zinkstaub arbeitend, nur ununtersuchbare Produkte. Die Einwirkung des Natriumamalgams führt dagegen, wenn auch nicht zu dem gesuchten Körper, so doch zu Azoverbindungen die sich leicht rein erhalten lassen.

Das Diphenyl gewann ich nach der vortrefflichen Vorschrift von G. Schultz, die Nitrirung und die Isolirung der beiden Modifiationen des Dinitrodiphenyls geschah ebenfalls in der bekannten Weise.

Natriumamalgam und Paradinitrodiphenyl,

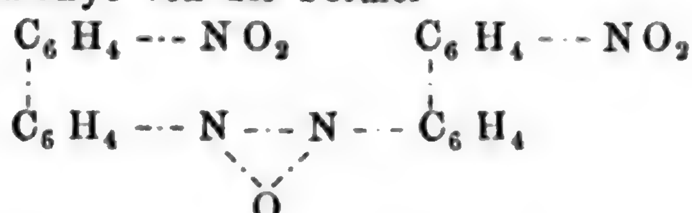
Das feingepulverte reine Paradinitrodiphenyl wurde in Portionen von 3 — 4 Grm. in Alkohol suspendirt, im Wasserbade erwärmt und allmälig 5-procentiges Natriumamalgam eingetragen. Das weisse Pulver verwandelt sich dabei in ein rothes, welches unter diesen Bedingungen nicht weiter reducirbar ist, so dass, nachdem das weisse Pulver vollständig verschwunden, noch weiterer Zusatz von Amalgam keinerlei Veränderung hervorbringt

Das rothe Pulver wird nun abfiltrirt und successive mit Alkohol, Chloroform und Aether anhaltend gewaschen. In diesen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich, und das Auswaschen mit Chloroform entzieht ihm jede Spur etwa noch beigemengter Dinitroverbindung. Um die neue Verbindung rein zu erhalten, löste ich sie in kochendem Anilin, das sie mit schön orangerother Farbe aufnimmt, filtrirte von einer Spur ungelöst bleibender, schwarzer Substanz und liess erkalten. Sie fiel dann in reinem Zustande aus, wurde mittelst der Filtrirpumpe von Mutterlauge möglichst befreit und schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Die Substanz ändert dann bei weiterem Umkrystallisiren ihre Eigenschaften nicht mehr. Die Ausbeute ist befriedigend. Die Analyse ergab die Formel $C_{24} H_{16} N_4 O_5$.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	65.45	65.55	65.80
H	3.63	4.08	4.18
N	12.72	12.88	

[1]) Diese Berichte VIII, 38.

Nach Formel, Entstehungsart und Verhalten bei weiterer Reduction ist der Körper mit grösster Wahrscheinlichkeit als Para-Dinitroazoxydiphenyl von der Formel



anzusehen.

Das Paradinitroazoxydiphenyl bildete ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in kochendem Anilin. Der Schmelzpunkt wurde constant bei 255° C. gefunden. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sich der Körper unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung gelber Dämpfe. In concentrirte Schwefelsäure gestreut, löst er sich mit schöner, tiefrother Farbe. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure giebt er eine gelbe, in Alkohol und Aether unlösliche, in Benzol lösliche Verbindung.

Meine Hoffnung, diesen Körper zu sauerstoffärmeren Azoverbindungen reduciren zu können, erfüllte sich nicht. Als einziges Reductionsprodukt, das ich aus demselben sowohl durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure als durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium auf 115° erhielt, bildete sich

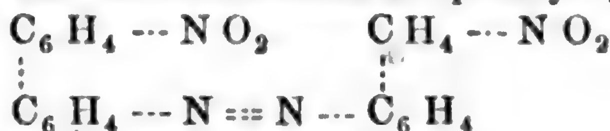
Benzidin.

Dies liess sich leicht rein und gut krystallisirt darstellen; es bildete silberglänzende Blättchen die bei 122° C. schmelzen, mit Chlorwasser den bekannten, schön rothen Niederschlag bildeten und mit Schwefelsäure das charakteristische, in Wasser fast unlösliche Sulfat erzeugten. Das Platinsalz besass die Eigenschaften des Benzidinplatinchlorids. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erwärmt gab die Substanz intensiven Chinongeruch. Demnach unterschied sich die Base von Benzidin nur durch den höheren Schmelzpunkt, denn für das Benzidin geben die Lehrbücher den Schmelzpunkt 118° C. an. Ich bereitete mir daher zum Vergleiche aus reinem Paradinitrodiphenyl mittelst Zinn und Salzsäure Benzidin und fand an diesem nicht nur alle oben angegebenen Reactionen, sondern auch den Schmelzpunkt von 122°. Ich glaube daher dass diese Zahl der wahren Schmelztemperatur des reinen Benzidins entspricht.

Isodinitrodiphenyl und Natriumamalgam.

Reines Isodinitrodiphenyl reagirt mit Alkohol und Natriumamalgam schon in der Kälte. Die Ausbeute an Reductionsprodukt ist indess viel geringer, als bei der Paraverbindung, da sich viele harzige Nebenprodukte bilden.

Das Reactionsprodukt scheidet sich während der Umsetzung in gelben Flocken ab, die filtrirt und mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Zur Reinigung wurde der Körper aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, der ihn nur schwer löst und aus dem er beim Erkalten als gelbes Pulver ausfällt. In Chloroform und Benzol ist er leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 187° C. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit braunrother Farbe. Die Analyse führt zur Formel $C_{24} H_{16} N_4 O_4$ oder $C_{24} H_{18} N_4 O_4$, welche die Substanz als ein Iso-Dinitroazodiphenyl [I]



oder als Hydrazoderivat [II] erscheinen lässt.

	Berechnet. für I.	Berechnet für II.	Gefunden.	
C	67.96	67.61	67.74	68.07
H	3.80	4.22	4.20	4.70

Mein Eintritt in die Praxis erlaubte mir nicht, weitere Untersuchungen über diesen Körper anzustellen, ich behalte mir daher dieselben bis zu einem geeigneten Zeitpunkte vor. Die Arbeit wurde im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich unter Leitung des Hrn. V. Meyer ausgeführt, welchem ich meinen wärmsten Dank für seine Güte auszusprechen mich verpflichtet fühle.

Wien, am 10. Januar 1877.

---

37. C. Kimich: Zur Kenntniss der Methazonsäure.

(Eingegangen am 29. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach den von Friese[1]) und Lecco[2]) im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtungen geht das Nitromethan beim Kochen mit alkoholischem Natron sehr leicht in das Natriumsalz einer neuen Säure, der Methazonsäure, über, welches aus dem ursprünglich gebildeten Natriumnitromethan nach der Gleichung entsteht:

$$2\,CH_2\,Na\,NO_2 = Na\,OH + C_2\,H_3\,Na\,N_2\,O_3$$

Von dem Natriumsalz ausgehend erhielt man die freie Säure; mit schweren Metallsalzen giebt das erstere folgende Fällungen:

$Pb(C_2 H_3 O_2)_2$	röthlich gelb,
$Zn SO_4$	weiss,
$Cd SO_4$	hellgelb,
$Cu SO_4$	dunkelgrün,

---

[1]) Diese Berichte IX, S. 394.

[2]) Diese Berichte IX, S. 705.

$Hg_2(NO_3)_2$ schwarz,
$HgCl_2$ gelb,
$AgNO_3$ eigelb (sehr bald, aber doch wesentlich langsamer als Nitromethansilber, schwarz werdend).

Die so entstehenden Salze, sowie das Natriumsalz selbst, sind nicht leicht rein zu erhalten. Das schöne Silbersalz schwärzt sich selbst im Dunkeln zu bald, um analysirt werden zu können. Das Quecksilbersalz fand ich einmal nach der Formel

$$C_2H_3N_2O_3 - Hg - Cl$$

zusammengesetzt, [Hg gefunden: 59.28, berechnet: 59.08, (Chlorgehalt qualitativ nachgewiesen)], bei wiederholten Darstellungen erhielt ich indessen nicht übereinstimmende analytische Daten. Dasselbe ist, wie auch andere Salze der Methazonsäure, explosiv.

Da die freie Säure selbst so ungemein zersetzbar ist, und man nur aus ihrer, allerdings mehrfach wiederholten Analyse die Zusammensetzung der Methazonsäure erschlossen hat, so lag mir daran, gut charakterisirte, krystallisirbare Derivate derselben zu erhalten, um durch die Analyse derselben die Formel der Säure weiter zu bestätigen. Hierzu erwiesen sich die gemischten Azoderivate der Methazonsäure geeignet, welche sich aus methazonsaurem Natrium leicht nach dem von V. Meyer und Ambühl[1]) aufgefundenen Verfahren darstellen lassen.

Azophenylmethazonsäure.

5 Gramm methazonsaures Natrium wurden in etwa ½ Liter Wasser gelöst und mit einer frisch bereiteten Auflösung von salpetersauren Diazobenzol versetzt. Die Azophenylmethazonsäure scheidet sich als flockig orangerother Niederschlag ab, der von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und in verdünnter Kalilauge gelöst wird. Die alkalische Lösung, mit Thierkohle mehrmals behandelt, um die fast immer entstehenden Harze zu entfernen, lässt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Säure in ziemlich reinem Zustande fallen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether erhält man die Substanz in schön orangerothen, fein verfilzten Nadeln, die bei 164° (uncorr.) unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzen; stärker erhitzt verpuffen sie unter Verbreitung eines gelben Rauches. In Wasser sind sie fast unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Alkalien nehmen sie mit intensiv rother, concentrirte Schwefelsäure mit charakteristisch gelber Farbe auf.

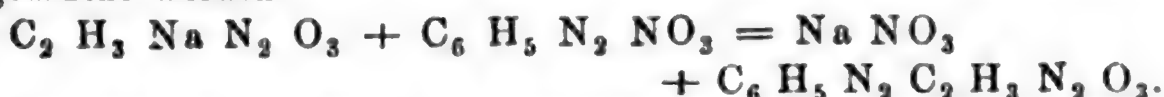
Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

---

[1]) Diese Berichte VIII, S. 1073.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8 H_8 N_4 O_3$.
C	45.96	46.15
H	4.4	3.85
N	26.49	26.92
O	23.15	23.08.

Die Bildung der Azophenylmethazonsäure verläuft analog der Bildung des Azonitromethylphenyl und kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



$$C_2 H_3 Na N_2 O_3 + C_6 H_5 N_2 NO_3 = Na NO_3 + C_6 H_5 N_2 C_2 H_3 N_2 O_3.$$

Die wässerige Lösung des Natronsalzes der Azophenylmethazonsäure giebt mit den schweren Metallsalzen schön gefärbte Niederschläge:

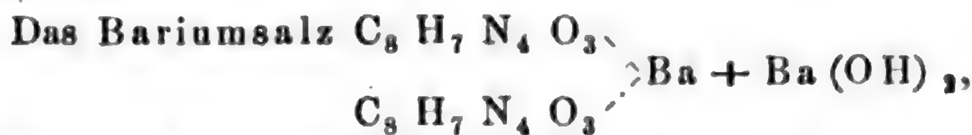
$Cu SO_4$	grün,
$Cd SO_4$	gelb,
$Zn SO_4$	orangegelb,
$Hg Cl_2$	hellgelb,
$Hg_2 (NO_3)_2$	schwarz,
$Ag NO_3$	rothbraun (bald schwarz werdend).

Es ist mir nicht gelungen, neutrale Salze zu erhalten, sondern ich erhielt stets basische und krystallwasserreiche Salze, ähnlich denen des Azonitroäthylphenyl, welche von V. Meyer und Ambühl[1]) beschrieben wurden.

Das Natriumsalz $C_8 H_7 N_4 O_3 Na + Na OH + H_2 O$,
(oder aufzufassen als $C_8 H_6 N_4 O_3 Na_2 + 2 H_2 O$),
erhält man durch Verreiben der Substanz mit alkoholischem Natron und Auswaschen der entstandenen rothen Krystallmasse mit Alkohol und dann mit Aether.

	Gefunden.		Berechnet.
Na	16.5.	16.16.	15.95.

Seine Zusammensetzung ist eine ähnlich complicirte, wie die der von V. Meyer und Ambühl genau untersuchten Alkalisalze des Azonitroäthylphenyl.



Das Bariumsalz $\left. \begin{matrix} C_8 H_7 N_4 O_3 \\ C_8 H_7 N_4 O_3 \end{matrix} \right> Ba + Ba (OH)_2$,

oder (nach der andern Auffassung) $C_8 H_6 N_4 O_3 \; Ba + H_2 O$
analog dem Natriumsalz zusammengesetzt, entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Azophenylmethazonsäure mit einer wässerigen Lösung von Aetzbaryt, als schön purpurrothes Pulver.

	Gefunden.	Berechnet.
Ba	37.41	37.8.

Um die Formeln dieser auffallend zusammengesetzten Salze zu

---

[1]) Diese Berichte VIII, S. 1078.

bestätigen, führte ich eine quantitative Bestimmung der aus dem Bariumsalze abgeschiedenen freien Säure aus; diese lieferte ein Resultat, welches obige Zusammensetzung bestätigt.

	Gefunden.	Berechnet.
$C_8 H_8 N_4 O_3$:	57.13 pCt.	57.48 pCt.

Azoparatolylmethazonsäure.

Zur Darstellung derselben wird in gleicher Weise, wie bei der Azophenylmethazonsäure angegeben, verfahren.

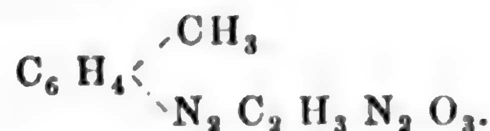
Die Isolirung und Reindarstellung durch Umkrystallisiren geschieht ebenfalls in derselben Art.

Die Azoparatolylmethazonsäure bildet schöne, orangefarbige Nadeln, die bei 154° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser nur wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	48.97	48.65
H	4.8	4.5.

Die Formel ist sonach:



$$C_6 H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ N_2 C_2 H_3 N_2 O_3. \end{array} \right.$$

Die von Lecco abgeleitete Formel der Methazonsäure $C_2 H_4 N_2 O_3$ ist sonach vollständig bestätigt.

Reduction der Methazonsäure.

Um die Constitution der Methazonsäure aufzuklären, wurde die Reduction derselben versucht. Als Reagentien kamen Zinn und conc. HCl sowie Natriumamalgam in Anwendung.

Diese beiden Reductionsmittel wirken in anscheinend nicht wesentlich verschiedener Weise; genauer wurde die Einwirkung von Natriumamalgam verfolgt.

In 5 Gramm der wässerigen Lösung des methazonsauren Natriums wurden allmählich unter Abkühlen mit kaltem Wasser erbsengrosse Stücke 5 procentigen Amalgams eingetragen. Die Reaction verläuft anscheinend regelmässig ohne zu grosse Erwärmung und es tritt fast gar keine Gasentwickelung ein.

Das Amalgam zergeht fast augenblicklich, und es kann anfangs in der Flüssigkeit Hydroxylamin nachgewiesen werden. Nach einigem Stehen mit dem Amalgam ist das Hydroxylamin verschwunden und es tritt Ammoniakgeruch auf.

Zur Nachweisung der gebildeten Produkte wurde zunächst das Ammoniak abdestillirt und in HCl aufgefangen.

Der erhaltene Salmiak war ganz frei von Salzen organischer Basen; er war nicht zerfliesslich und gab mit Chloroform und alkoholischem Kali durchaus keinen Carbylamingeruch.

Das Platinsalz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	44.22	44.07.

Die Flüssigkeit hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab ein wässeriges Destillat, in welchem weder Essigsäure, Ameisensäure, noch überhaupt eine flüchtige Säure nachgewiesen werden konnte. Ebensowenig konnte ein Alkohol-, Aceton- oder Aldehyd-artiger Körper aufgefunden werden.

In der rückständigen Flüssigkeit, die während des Abdestillirens ganz dunkel geworden war, hatte sich eine zur weiteren Untersuchung untaugliche schwarzbraune Masse abgeschieden.

Das einzig fassbare Produkt war demnach Ammoniak; es lässt sich daraus allein natürlich bis jetzt noch kein Schluss auf die Constitution der Methazonsäure ziehen, deren Aufklärung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss.

Zürich, Laboratorium des Hrn. V. Meyer.

---

38. G. A. Burkhardt: Ueber Oxyterephtalsäure.

(Eingegangen am 29. Januar, verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Während die Hydroxylsubstitutionsprodukte der Benzoësäure seit langer Zeit genau erforscht sind, hatte sich die Untersuchung bis vor Kurzem mit den Oxyderivaten der Phtalsäuren noch so gut wie gar nicht beschäftigt. Gräbe [1]) und Faust [2]) hatten vergeblich versucht, eine Oxyphtalsäure darzustellen, und nur eine kurze Notiz von Warren de la Rue und Hugo Müller [3]) berichtete von der Existenz, nicht aber von den Derivaten und chemischen Reactionen der Oxyterephtalsäure. Die letztgenannte Säure einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, rieth mir daher Hr. V. Meyer und wenn ich schon jetzt über die gewonnenen Resultate berichte, obwohl ich die Arbeit noch weiter zu führen gedenke, so geschieht dies, da von anderen Forschern gegenwärtig über Oxyphtalsäuren ebenfalls gearbeitet wird; ich beziehe mich hier auf die schöne Untersuchung von Ost über Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure [4]), sowie auf die von Reimer und Tiemann [5]) in Aussicht gestellten Versuche.

---

[1]) Liebig's Ann. 142, 327.
[2]) Zeitschr. f. Chemie 1869, 107.
[3]) Liebig's Ann. 121, 96.
[4]) Journal f. pr. Chem. N. F., 14, (1876) 93.
[5]) Diese Berichte IX, 1278.

Zur Darstellung der Oxyterephtalsäure folgte ich den von den Entdeckern angegebenen Weg, den ich nur in einem Punkte unwesentlich abänderte.

Nitroterephtalsäure

erhielt ich durch allmähliges Eintragen von 2 Theilen fein gepulverter Terephtalsäure in ein verdünntes Gemisch von 15 Theilen entrötheter rauchender Salpetersäure und 22.5 Theilen krystaslisirter Pyroschwefelsäure, darauf folgendes Erwärmen der Mischung bis zur vollständigen Lösung und Eingiessen in Wasser. Der grösste Theil der Nitrosäure scheidet sich ab, der Rest wird aus der Mutterlauge durch weiteres Eindampfen gewonnen. Die Säure wurde wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie schmilzt nach meinen Beobachtungen nicht [1]) wie bisher angegeben bei 259° sondern bei 270° C. Das Silbersalz derselben ergab mir:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	50.82	50.52.

Amidoterephtalsäure

aus der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure bereitet, wird, wie die Entdecker angeben, aus der sauren Lösung durch Wasserzusatz gefällt.

Sie ist nicht schmelzbar, zersetzt sich vielmehr in hoher Temperatur ohne sich vorher zu verflüssigen.

Oxyterephtalsäure

habe ich aus der Amidosäure nicht durch Einleiten von salpetriger Säure (de la Rue und Müller), sondern bequemer mittelst Kaliumnitrit bereitet. Krystallisirte Amidoterephtalsäure wurde in Natronlauge gelöst, die verdünnte Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und die erforderliche Menge Kaliumnitrit in wässeriger Lösung zugefügt. Beim Kochen verwandelt sich der zeisiggelbe Niederschlag der Amidosäure unter Stickstoffentwickelung in weisse pulverige Oxyterephtalsäure. Harzbildung oder Bräunung findet hierbei nicht statt, nur erscheint die getrocknete Säure nicht rein weiss, sondern gelblich. Sie ist ohne weiteres stickstofffrei. Oxyterephtalsäure bildet ein Pulver, das in kaltem Wasser schwer und auch in heissem Wasser nicht reichlich löslich ist. Alkohol und Holzgeist lösen es leicht, Aether etwas schwieriger. In höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Zersetzung, ohne dass zuvor Schmelzung eintritt. Mit Eisenchlorid giebt die Säure in wässeriger Lösung eine sehr intensive violettrothe Färbung, die der entsprechenden der Salicylsäure ähnlich ist [2]).

[1]) Fittig's Lehrb. d. org. Chem. 1874, S. 409.

[2]) Unter Bedingungen, deren Feststellung mir trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, erhielt ich einige Male eine Säure von genau den Eigenschaften und

Oxyterephtalsaures Silber. $C_6H_3.OH.(COOAg)_2$ ist ein weisser Niederschlag, der aus der Lösung des Ammonsalzes gefällt wird. In Wasser unlöslich.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	54.55	54.46.

Oxyterephtalsaures Barium. $C_6H_3.OH.(COO)_2Ba$ aus der Säure durch Kochen mit Wasser und reinem Bariumcarbonat erhalten, krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in weissen Blättchen. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Das entwässerte Salz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	43.21	42.82.

Das Salz krystallisirt mit verschiedenen Mengen Wasser. Ein im Exsiccator einige Zeit getrocknetes Präparat enthielt 2 Mol. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	10.19	10.42.

Ein lufttrockenes, zuvor zwischen Fliesspapier gepresstes Präparat erwies sich als nach der Formel:
$C_6H_3OH(CO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt.

	Berechnet		Gefunden
	für $3\frac{1}{2}H_2O$	für $4H_2O$	
H_2O	16.57	18.50	17.36.

Oxyterephtalsäuredimethyläther $C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\\OH\end{cases}$

wird durch Lösen der Säure in Methylalkohol und Einleiten von Salzsäuregas in der Wärme erhalten. Nach längerem Stehen scheidet sich ein Theil krystallisirt ab, vollständiger wird er durch Wasser aus der Lösung gefällt. Er krystallisirt aus Methylalkohol in prachtvollen seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 94° C. In wässerigen Alkalien löst er sich leicht, auch von heissem Wasser wird er aufgenommen, sehr leicht von Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine, der aus der freien Säure und Fe_2Cl_6 entstehenden ähnliche, nur schwächere Färbung.

Weniger rein wird der Aether durch Erwärmen des trockenen mit Sand vermischten Silbersalzes mit Jodmethyl im Wasserbade am Rückflusskühler erhalten. Dem Reactionsprodukt wurde er mittelst

der Zusammensetzung der Oxyterephtalsäure beim Schmelzen von paraphenolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat. Die Analyse der so stets nur in kleiner Menge erhaltenen Säure ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	52.74	52.58
H	3.30	3.65.

Oftmals ist es mir nicht gelungen, diese Säure zu erhalten. V. Meyer.

Aether entzogen. Da derselbe noch ein Phenolhydroxyl enthält, ist er noch der Salzbildung fähig. Schüttelt man seine ätherische Lösung mit wässeriger, mässig verdünnter Natronlauge, so erstarrt die letztere sogleich zu einem dicken weissen Brei, der wohl das Salz

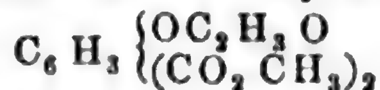
$$C_6 H_3 O Na (CO_2 CH_3)_2$$

darstellt. Auch ist der Aether in Ammoniak löslich; die Lösung giebt mit den schweren Metallsalzen Niederschläge. Die Analyse des Aethers ergab die folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden.
C	57.14	56.98
H	4.76	4.63

Um den Trimethyläther der Oxyterephtalsäure: $C_6 H_3 (O CH_3)(CO_2 CH_3)_2$ zu erhalten, erhitze ich den Dimethyläther in holzgeistiger Lösung mit 1 Aeq. NaOH und überschössigem Jodmethyl auf 220—240° C. Diese hohe Temperatur war erforderlich, da bei schwächerem Erhitzen keine Reaction eintrat. Es resultirte ein angenehm ätherartigriechendes Oel, welches ich, da ich nur wenig davon erhielt, nicht näher untersucht habe.

Acetoxyterephtalsäure-Dimethyläther



$$C_6 H_3 \begin{cases} OC_2 H_3 O \\ (CO_2 CH_3)_2 \end{cases}$$

wird durch Erhitzen des Dimethyläthers mit überschüssigem Chloracetyl auf 100° C. im geschlossenen Rohr erhalten. Er wird mit Wasser aus der Lösung gefällt, ausgewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn dann in weissen, blumenkohlähnlichen Drusen, die aus feinen Nädelchen bestehen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 76° C. In Natronlauge ist er unlöslich. Die Analyse desselben bestätigte die obige Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
C	57.14	57.36
H	4.76	4.78.

(Derselbe ist mit dem zuvor beschriebenen Methyläther metamer.)

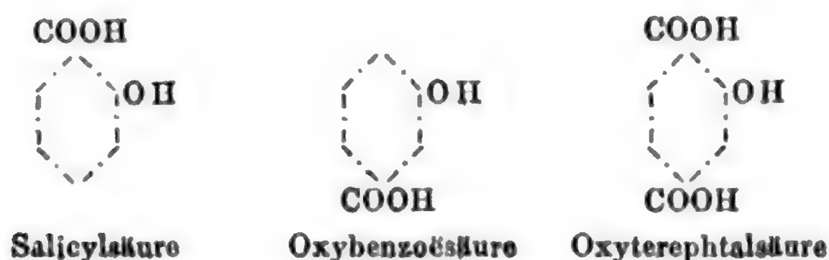
Zersetzungen der Oxyterephtalsäure.

a. Einwirkung der Hitze.

Wie leicht voraus zu sehen, spaltet sich die Säure bei der trocknen Destillation mit Sand in Kohlensäure und Phenol. Das letztere wurde zur sicheren Identificirung in viel Wasser gelöst und mit Bromwasser gefällt; der erhaltene Niederschlag, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, besass den Schmelzpunkt 95° C. und die sonstigen charakteristischen Eigenschaften des Tribromphenols.

Von grösserem Interesse erschien es mir, das

b. Verhalten der Oxyterephtalsäure gegen Salzsäure zu prüfen. Zu dieser Untersuchung gab die folgende Betrachtung Veranlassung. Bekanntlich geben die Salicylsäure und die Oxybenzoësäure mit sehr ungleicher Leichtigkeit Kohlensäure ab, um in Phenol überzugehen. So fand Graebe [1]), dass die Salicylsäure beim Erhitzen mit Salzsäure sehr leicht in Phenol und Kohlensäure zerfällt, während die Oxybenzoësäure durch dies Reagens nicht oder nur äusserst wenig verändert wird. Drückt man nun, unter Zugrundelegung von Kekulé's Benzoltheorie, die Constitution der in Rede stehenden Säuren durch die Schemata aus:



so sieht man ohne Weiteres, dass die Oxyterephtalsäure ein Carboxylsubstitutionsprodukt sowohl der Salicylsäure als der Oxybenzoësäure ist, und man wird erwarten, dass das eine Carboxyl dieselbe leichte Abspaltung wie das der Salicylsäure, das andere dagegen das zähe Festhalten des Carboxyls der Oxybenzoësäure zeigen werde, mit anderen Worten, dass beim Erhitzen mit Salzsäure das der Salicylsäurestellung entsprechende Carboxyl entfernt und die Oxyterephtalsäure in Oxybenzoësäure übergehen werde. Diese Vermuthung hat sich vollständig bestätigt. Oxyterephtalsäure wurde mit wässriger Salzsäure ca. 2 Tage auf 220° erhitzt. Beim Oeffnen des Versuchsrohrs entwich reichlich Kohlensäure, Phenolgeruch zeigte sich indessen nicht. Die Röhre enthielt eine röthliche Krystallmasse die, nach dem Entfernen der Salzsäure durch Abdampfen, durch Umkrystalliren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde. So erhielt ich eine reichliche Menge reiner Oxybenzoësäure, welche in weissen, in heissem Wasser leicht löslichen Krystallen anschoss, einen süssen Geschmack besass und bei 199° schmolz. Die Säure gab mit Eisenchlorid keine Färbung. Ihr Silbersalz (aus dem Ammoniaksalz durch Fällung erhalten) ergab:

	Berechnet für oxybenzoësaures Silber.	Gefunden.
Ag	44.08	44.29.

(Das Silbersalz wurde als AgCl bestimmt.)

Um die Säure ganz sicher mit der Oxybenzoësäure zu identificiren, stellte ich den bekanntlich sehr charakteristischen Aethyläther derselben dar [2]) (durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung

[1]) Liebig's Ann. 139, 143.
[2]) Barth, Liebig's Ann. 148, 37.

der Säure) und erhielt denselben in farblosen Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 67° C. zeigten.

Die Oxyterephtalsäure (carboxylirte Oxybenzoësäure und carboxylirte Salicylsäure) hat also von den beiden Monoxybenzoësäuren, von denen sie sich ableiten lässt, gewisse Merkmale behalten. Der Salicylsäure gleicht sie durch die Eisenchloridreaction und den leichten Verlust von 1 Mol. CO_2, während sich Oxybenzoësäure sogar leicht in Substanz aus ihr darstellen lässt.

Weitere Untersuchungen über die Oxyterephtalsäure behalte ich mir vor. Ich habe bereits eine prachtvoll krystallisirende Nitrosäure aus derselben dargestellt, durch deren Vermittelung ich zur Amidooxy- und Dioxyterephtalsäure zu gelangen hoffe.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

---

39. Richard Meyer: Ueber das Verhalten des Cuminols gegen Kalihydrat.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über Cymole verschiedenen Ursprungs lassen kaum einen Zweifel, dass die verschiedenen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$, welche man mit diesem Namen belegt hat, unter einander identisch sind, die frühere Annahme eines α- und eines β-Cymols kann heut als aufgegeben betrachtet werden. Die oft beobachtete Bildung von Paratoluylsäure und Terephtalsäure durch Oxydation des Cymols und die Synthese desselben aus normalem Propylbromür, Bromtoluol und Natrium [1] [2]) bewiesen ferner, dass dem Cymol die Constitution eines Paranormalpropyltoluols — (1.4) $C_6H_4 . CH_3 . C_3H_7$ — zukomme. Nur eine Thatsache liess sich mit dieser Auffassung nicht in Einklang bringen: die Bildung des Cymols als Spaltungsprodukt des Cuminols bei Einwirkung von alkoholischem Kali [3]).

Die Verschiedenheit des synthetischen Normalpropylbenzols von dem Cumol nöthigte dazu, das letztere als Isopropylbenzol zu betrachten, und da Cumol aus Cuminsäure, diese aber aus Cuminol entsteht, so musste auch in diesen beiden Verbindungen die Anwesenheit der Isopropylgruppe gefolgert werden. Dann aber konnte das aus Cuminol erhaltene Cymol nur Isopropyltoluol sein und die völlige Identität seiner Eigenschaften mit dem synthetischen Normalpropyl-

---

[1]) Fittig, König und Schäffer, Liebig's Ann. 149, 324.
[2]) Fittica, Liebig's Ann. 172, 303. — Diese Berichte VI, 938.
[3]) Kraut, Liebig's Ann. 92, 66.

toluol, die neuerdings erst von Pisati und Paternò[1]) bestätigt worden ist, schien daher einen schwer zu lösenden Widerspruch zu enthalten. Fittig[2]) hielt in Folge dessen, trotz seiner eigenen Synthese, das Cymol für Isopropyl-Toluol; später[3]) gab er zwar die Anwesenheit von normalem Propyltoluol in den Cymolen verschiedenen Ursprungs zu, sprach aber die Vermuthung aus, es könnte neben diesem auch noch Isopropyltoluol darin enthalten, und beide Isomere nicht von einander zu trennen sein. Unter diesen Umständen erschien es wünschenswerth, das Cymol aus Cuminol einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Seitdem Kraut vor zwanzig Jahren diese Bildungsweise beobachtete, ist es nur von Pisati und Paternò und zwar sehr eingehend studirt worden, aber die Arbeit der genannten Forscher beschränkte sich auf die physikalischen Eigenschaften des Cymols selbst. Eine Untersuchung möglichst vieler Derivate des Cuminol-Cymols und eine Vergleichung derselben mit den jetzt so genau bekannten Derivaten anderer Cymole konnte möglicherweise doch Verschiedenheiten ergeben, wo solche in den Kohlenwasserstoffen nicht zu finden waren. Zur Darstellung des, für diese Versuche nöthigen Materiales bedurfte ich zunächst eines, von Cymol völlig freien Cuminols. Ich erhielt ein solches aus der Kahlbaum'schen Fabrik, das sich bei der Untersuchung probehaltig erwies. Das etwas gelbgefärbte Oel erstarrte nach einigen Stunden vollständig mit einer concentrirten Lösung von $NaHSO_3$. Bei der Destillation stieg das Thermometer rasch auf 227° und zwischen 227—229° war bei weitem der grösste Theil der Flüssigkeit übergegangen. Nur eine kleine Menge ging über 229° über, und im Kolben blieb ein geringer, dunkel gefärbter Rückstand. Als die kleine, über 229° übergehende Fraction nochmals für sich destillirt wurde, ging wiederum der grösste Theil derselben zwischen 227—229° über und nur sehr wenig über 229°, während wiederum ein unbedeutender, braungefärbter Rückstand im Kolben blieb. Die höher siedenden Antheile rühren daher von einer geringen Zersetzung des Cuminols bei der Destillation her.

Wird die mittlere uncorrigirte Siedetemperatur von 228°, welche bei einem Barometerstande von 704.5 Mm. beobachtet wurde, in üblicher Weise corrigirt, und auf normalen Barometerstand reducirt, so ergiebt sich der Siedepunkt des Cuminols zu 236.5° (nach Kopp: 236.6°).[4])

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Cuminol erfolgt nach Kraut in 2 Phasen: das Cuminol wird zunächst in Cuminsäure

[1]) Pisati und Paternò, Gazz. chim. ital. 1873, 551; Jahresbericht der Chem. 1874, 396.

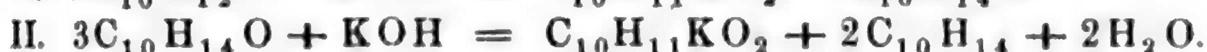
[2]) l. c.

[3]) Diese Berichte VII, 651.

[4]) Raab's Angabe (diese Berichte VIII, S. 1148) 230° stützt sich wahrscheinlich auf eine uncorrigirte Bestimmung.

und Cuminalkohol gespalten, und der letztere zerfällt bei längerer Einwirkung dann seinerseits in Cuminsäure und Cymol:

I. $2C_{10}H_{12}O + KOH = C_{10}H_{11}KO_2 + C_{10}H_{14}O.$



II. $3C_{10}H_{14}O + KOH = C_{10}H_{11}KO_2 + 2C_{10}H_{14} + 2H_2O.$

Unter Berücksichtigung der von Kraut mitgetheilten Erfahrungen wurde in 2 aufeinander folgenden Operationen Cuminol etwa mit dem sechsfachen Gewichte einer concentrirten alkoholischen Kalilösung 11—12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei sehr dunkel, und schied, in Wasser gegossen, ein dunkelbraunes Oel ab, das in Folge der Beimengung harziger Theile sich schwer vereinigte und in der Flüssigkeit zu Boden sank. Es war nicht ganz leicht, das Oel aus diesem Gemenge zu scheiden, der Versuch, es mit den Wasserdämpfen abzudestilliren, musste schliesslich aufgegeben werden, da heftiges Stossen eintrat, welches durch keines der üblichen Mittel zu verhindern war. Am besten gelang die Scheidung schliesslich auf mechanischem Wege; aus der getrennten wässrigen, milchig trüben Flüssigkeit konnte dann noch ein wenig Oel durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden.

Als das so erhaltene braune Oel für sich destillirt wurde, stieg das Thermometer zuerst langsam, ohne irgendwo constant zu bleiben, bis auf 235°. Hier blieb es stehen, und nun ging der grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 235—240° über; das Thermometer stieg dann noch bis über 300°, und im Destillirgefässe blieb eine beträchtliche Menge eines halbflüssigen, dunkelgefärbten Rückstandes. — Die von dem Oel getrennte, wässrige Flüssigkeit enthielt bedeutende Mengen Cuminsäure.

Es waren hiernach die Hauptprodukte der Reaction Cuminsäure und Cuminalkohol (Siedep. des Cuminalkohols 243°), und ich schloss daraus, dass die Einwirkung des alkoholischen Kalis noch nicht anhaltend genug gewesen sein müsse.

Die destillirten Produkte der ersten Einwirkung wurden daher vereinigt und von neuem mit ihrem fünffachen Gewichte alkoholischer Kalilösung 11 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Oel, das sich diesmal beim Eingiessen in Wasser abschied, war wieder sehr dunkel gefärbt, aber es schwamm auf dem Wasser und vereinigte sich besser als bei der ersten Operation. Durch den Scheidetrichter getrennt und über Chlorcalcium getrocknet, wurde es der Destillation unterworfen. Der Erfolg war fast genau derselbe wie bei der ersten Operation: das Thermometer stieg zuerst bis 235° und zwischen 235—240° war dann fast alles übergegangen. Zuletzt stieg die Temperatur noch bis 248°, und im Kolben blieb ein wenig Harz zurück. — Das Destillat wurde nun mit einer verdünnten Lösung von $NaHSO_3$ wiederholt geschüttelt, gewaschen, getrocknet und nochmals destillirt.

Jetzt stieg das Thermometer anfangs sehr rasch bis auf 200°, [1]) von da an etwas langsamer bis auf 235° und nun ging wieder bei weitem der grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 235—240° und nur wenige Tropfen von 240—248° über.

Nach seinem Verhalten bei der Destillation bestand das Oel auch jetzt zum grössten Theile aus Cuminalkohol, während Cymol als Produkt der Reaction nicht aufzufinden war.

Die wässrig alkalische Flüssigkeit enthielt kaum nennenswerthe Mengen Cuminsäure. Nachdem durch Eindampfen der Alkohol und etwa die Hälfte des Wassers aus ihr entfernt war, liess sie mit Salzsäure einen ganz geringen Niederschlag fallen, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei der Sublimation einen erheblichen Rückstand liess und kaum mehr Krystalle lieferte, als erforderlich waren, um sie durch den Schmelzpunkt als Cuminsäure zu identificiren.

Hiernach ist es wohl unzweifelhaft, dass die Einwirkung des Kalis durch die erste Operation beendet war. Dieselbe spaltet das Cuminol in Cuminsäure und Cuminalkohol; der letztere aber wird durch alhoholisches Kali — abgesehen von einer theilweisen Verharzung — nicht weiter angegriffen.

Dieser unerwartete Widerspruch gegen die Angaben Kraut's lässt kaum eine andere Deutung zu, als dass das Cuminol, das er verarbeitete, nicht frei von Cymol gewesen sei, und der gleiche Irrthum muss Pisati und Paternò begegnet sein. Sie sowohl wie Kraut haben zwar das Cuminol zunächst in die krystallisirte Sulfitverbindung übergeführt und aus dieser wieder abgeschieden. Aber schon bei Gelegenheit eines früheren Versuches, Cuminol aus Kümmelöl darzustellen, kam mir ein Zweifel, ob das Auspressen des Doppelsulfites genügen könne, um ein völlig cymolfreies Präparat zu erhalten, da eine ölige Flüssigkeit wie Cymol sich nicht bis auf den letzten Rest auspressen lässt; ich habe damals zur Sicherheit die Krystalle mit Alkohol gewaschen. Dieser Alkohol fand sich noch vor, und es war daher die Frage, ob sich in ihm Cymol nachweisen liesse. Er wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein gelb gefärbtes Oel ausschied, das sich an der Oberfläche des Wassers sammelte. Es wurde geschieden, getrocknet und destillirt. Ein Theil ging zwischen 170° bis 180° über, allmälig aber stieg das Thermometer bis auf 300°. —

---

[1]) Die geringe Menge Flüssigkeit, welche bis zu diesem Momente übergegangen war, wurde gesondert aufgefangen, und dann in ganz kleinen Destillirgefässen für sich fractionirt, zuletzt über Natrium. So wurden aus derselben wenige Tropfen eines farblosen Oels isolirt, das auf Natrium auch in der Wärme nicht mehr einwirkte. Ob dasselbe Cymol war, liess sich nicht constatiren, da die Menge für die Bestimmung des Siedepunktes nicht ausreichte. Sollte es der Fall sein, so rührt diese geringe Spur ohne Zweifel aus dem Cuminol her, welches auch nach der oben mitgetheilten Untersuchung eine so verschwindende Beimengung von Cymol noch enthalten konnte.

Nach einigen Fractionirungen und wiederholten Rectificationen über Natrium wurde endlich eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die vollständig zwischen 170—172^0 (uncorr.) überging und auf Natrium auch beim Kochen nicht mehr einwirkte. Sie bestand also aus Cymol.

Kraut giebt an, dass auch schmelzendes Kali Cuminol in Cuminsäure und Cymol spalten könne und zwar dann, wenn das Kali nur schwach erhitzt und das Cuminol etwas zu rasch hinzugefügt wird. Ich habe unter diesen Bedingungen reines Cuminol auf schmelzendes Kali wirken lassen und erhielt eine geringe Menge Destillat, welches zum grossen Theile aus unangegriffenem Cuminol bestand. Nach mehrmaligem Schütteln mit verdünnter $HNaSO_3$ Lösung blieb aber noch etwas Oel zurück, welches gewaschen, getrocknet und destillirt wurde. Das Thermometer stieg langsam, ohne irgendwo constant zu bleiben, bis 250^0; im Kolben blieb ein wenig Harz. Durch Fractionirung liess sich Cymol aus dem Destillat nicht abscheiden; zuletzt war eine Fraction 170—190^0 erhalten worden, welche aber sehr unbedeutend war und mit Natrium erstarrte. Von der festen Masse liessen sich nur ganz wenige Tropfen abdestilliren, zu wenig, um einen Siedepunkt zu beobachten. Aber auch das so erhaltene Destillat erstarrte wieder beim Erwärmen mit Natrium. Die Kalischmelze löste sich in Wasser ohne Oel zurückzulassen.

Auch die länger andauernde Einwirkung von alkoholischem Kali in der Kälte, welche nach Kraut ebenfalls Cuminalkohol und Cymol liefern soll, habe ich versucht. Das Cuminol wurde mit dem doppelten Volumen concentrirter alkoholischer Kalilösung vermischt. Nach 2 Tagen zeigte sich die Ausscheidung einer weissen, krystallinischen Masse, die sich bei längerem Stehen vermehrte und am fünften Tage von der Flüssigkeit getrennt wurde. Sie erwies sich bei der Untersuchung als cuminsaures Kali (Schmelzpunkt der daraus abgeschiedenen Säure 115^0). Die alkoholische Flüssigkeit schied, in Wasser gegossen, ein oben schwimmendes Oel aus, welches geschieden und getrocknet wurde. Bei der Destillation liess sich Cymol nicht nachweisen, vielmehr ging das Thermometer, gerade wie in den früheren Fällen sehr rasch über den Siedepunkt des Cymols hinaus; das meiste ging zwischen den Siedepunkten des Cuminols und Cuminalkohols über und eine Probe erstarrte fast vollständig mit $NaHSO_3$. Die wässrige Flüssigkeit enthielt beträchtliche Mengen cuminsauren Kalis. Durch fünftägige Einwirkung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur blieb also ein grosser Theil des Cuminols unangegriffen, ein Theil aber wurde in Cuminsäure und Cuminalkohol gespalten, auch hier ohne Bildung von Cymol.

Die mitgetheilten Versuche haben die Frage, welche sie veranlasst hat, in unerwarteter Weise gelöst. Ein Cymol, das seinem Ursprunge

nach als Isopropyl-Verbindung aufzufassen, und in seinen Eigenschaften mit der entsprechenden normalen Propyl-Verbindung übereinstimmend wäre, ist nach denselben nicht mehr vorhanden, und damit der vermeintliche Widerspruch beseitigt. Wir kennen jetzt nur ein Cymol: das Paramethylnormalpropylbenzol.

Chur, Januar 1877.

---

40. G. Vortmann: Zur Kenntniss der Kobaltammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 29. Januar.)

(Erste Mittheilung.)

Seit einiger Zeit beschäftige ich mich mit der Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen, einerseits in der Absicht die Verhältnisse zu ermitteln, unter welchen wir eine sichere und möglichst ergiebige Ausbeute erhalten, andererseits aber auch in der Hoffnung, durch geeignete Versuche die chemische Constitution dieser interessanten Verbindungen wenigstens theilweise aufklären zu können. Wenn ich mir nun erlaube, der Gesellschaft schon jetzt, trotzdem meine Arbeiten noch keinen Abschluss erreicht haben, einige Mittheilungen über den Verlauf derselben zu machen, so geschieht dies legiglich aus dem Grunde, weil ich mir das Gebiet dieser Untersuchungen vorläufig wenigstens sichern möchte.

Die neue Methode, deren ich mich zur Darstellung der Verbindungen, mit deren Untersuchung ich mich jetzt abgebe, bediene, ist folgende.

Eine Lösung von Kobaltchlorür wird in eine kochende Auflösung von kohlensaurem Natron eingetragen, der so entstandene Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxydul längere Zeit mit Sodalösung gekocht, sodann durch Decantation mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser auf Zusatz von Silbernitrat kaum eine Trübung mehr giebt, auf ein Filter gebracht, gut abtropfen gelassen und in eine heisse Lösung von Ammoniumcarbonat eingetragen, wobei unter Bildung von kohlensaurem Ammonium-Kobaltoxydul eine carmoisinrothe Lösung entsteht; diese wird mit Ammoniak versetzt und zwei Tage in einem offenen Gefässe der Oxydation überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird von etwaigen Verunreinigungen des Kobaltchlorürs, die sich inzwischen abgesetzt haben, filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft und letzterer in ein Becherglas gespült. Während des Eindampfens entweicht der Ueberschuss des Ammoniaks und kohlensauren Ammoniaks und es scheidet sich zugleich ein dunkelvioletter, pulveriger Körper mit Kobaltoxyd-

hydrat gemengt ab. Nach ein bis zwei Tagen wird die klare, dunkelkirschroth gefärbte Flüssigkeit vom Bodensatze decantirt, welchen letzteren ich vorläufig mit *A* bezeichnen will. Das Decantat giesst man vorsichtig unter fortwährendem Umrühren in das 2—3fache Volumen concentrirter Salzsäure, wobei unter heftigem Aufschäumen Kohlensäure entweicht und ein hochrother Niederschlag sich bildet. Obwohl die Wärmeentwickelung beim Eintragen der oxydirten Kobaltlösung in concentrirte Salzsäure gerade nicht bedeutend ist, muss man doch letztere aus einem weiter unten anzugebenden Grunde gut abkühlen und jede Temperaturerhöhung auch bei der weiteren Behandlung des Niederschlages sorgfältig vermeiden. Nach einer halben Stunde decantirt man die über letzterem stehende blauviolett gefärbte, salzsaure Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag 2—3 mal mit derselben Menge concentrirter Salzsäure aus, bis letztere nur noch wenig gefärbt erscheint, worauf der Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Gut ist es, den Niederschlag vor dem Auswaschen mit Alkohol nochmals in wenig destillirtem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtriren und aus dem Filtrat das Salz wieder mit Salzsäure zu fällen und den so gereinigten Niederschlag, nach Decantation der überstehenden Salzsäure, mit Alkohol zu waschen. Man lässt letzteren vollständig abtropfen, bringt den den Niederschlag enthaltenden Trichter an einen luftigen, staubfreien Ort, um den Alkohol grösstentheils verdunsten zu lassen und trocknet ihn schliesslich im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure.

Das so erhaltene Salz scheint ein neues Roseosalz zu sein; es besitzt eine weit dunklere rothe Farbe als das gewöhnliche Roseosalz $10\,NH_3\,.\,Co_2Cl_6\,.\,2\,H_2O$, welches man durch Fällung einer oxydirten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte erhält. Der Unterschied ist besonders auffallend, wenn man die beiden Salze neben einander hält, das gewöhnliche Roseosalz sieht orangeroth, das neue hingegen fast carminroth aus. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Erwärmen mit Salzsäure verhält es sich von gewöhnlichem Roseosalz durchaus verschieden. Wird nämlich eine Probe desselben mit halbverdünnter Salzsäure zum Kochen erhitzt, so löst sie sich vollständig zu einer in der Wärme klaren, intensiv blauvioletten Flüssigkeit auf, aus welcher sich erst beim Abkühlen ein dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag abscheidet, während die über letzterem stehende Flüssigkeit selbst in der Kälte noch stark blauviolett gefärbt bleibt und beim Eindampfen auf dem Wasserbade das gelöste Salz allmälig abscheidet. Das auf diese Weise erhaltene Purpureosalz hat eine rein violette Farbe, während das aus gewöhnlichem Roseosalz entstandene als Pulver eine hellrothviolette und in grösseren Krystallen eine rubinrothe Farbe besitzt. Von gewöhnlichem

Purpureosalz unterscheidet es sich vor allem schon dadurch, dass es in kaltem Wasser äusserst leicht mit intensiv violetter Farbe löslich ist. Wegen dieser grossen Löslichkeit eben muss man bei der Darstellung des neuen Roseosalzes eine Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden suchen, denn hat sich einmal das neue Purpureosalz gebildet, so wird eine Reindarstellung des erwähnten Roseosalzes ganz unmöglich gemacht.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich beim vorsichtigen Erhitzen in einem Porzellantiegel. Gewöhnliches Purpureochlorid färbt sich hierbei nur etwas dunkler violettroth und kurz vor dem Schmelzen an den am meisten erhitzten Stellen dunkelblau, und dies wohl durch oberflächliche Schmelzung, da, wenn ein Theil bereits geschmolzen ist, der Rest des Salzes, ohne zuvor die Farbe zu ändern, zu einer dunkelblau gefärbten Schmelze zergeht; das neue Purpureochlorid ändert aber schon bei mässigem Erhitzen seine Farbe in dunkelblauviolett, dann wird es dunkelblau und schliesst blaugrau. Erhitzt man vorsichtig, so gelingt es, das Salz ohne Schmelzung vollständig zu zersetzen, indem es seine Farbe aus blaugrau in bräunlichschwarz und zuletzt beim Glühen in schwarz umändert. Hat man es aber schon von Anfang an etwas stärker erhitzt, so schmilzt es, erst nachdem es eine blaugraue Farbe angenommen hat, zu einer blauen Schmelze; dass sich hierbei Ammoniak und Salmiakdämpfe entwickeln, brauche ich wohl kaum zu erwähnen. Glüht man den Rückstand einige Zeit und kocht ihn nach dem Erkalten mit wenig Wasser aus, so findet man, dass letzteres bei gewöhnlichem Purpureochlorid farblos und vollkommen chlorfrei ist, während es bei dem neuen Purpureochlorid rosenroth gefärbt ist und eine nicht unbeträchtliche Menge Kobaltchlorür gelöst enthält.

Ich habe durch Erhitzen der beiden Salze in einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen im Schwefelsäurebade die Temperaturen zu bestimmen versucht, bei welchen obige Farbenveränderungen stattfinden und gefunden, dass gewöhnliches Purpureochlorid bei 165° C. beginnt sich dunkler zu färben und bei 210° dunkelrothviolett und noch nicht geschmolzen ist; das neue Purpureochlorid sieht bei 165° blauviolett aus, bei 190° dunkelblau, bei 200° blaugrau und ist bei 210° ebenfalls noch nicht geschmolzen; um die Farbe der Salze deutlich sehen zu können, wurden die Glasröhrchen jedesmal aus dem Säurebade herausgenommen.

Ich will hier nur noch bemerken, dass, soviel sich aus den bisherigen Kobalt- und Chlorbestimmungen schliessen lässt, dies neue Purpureosalz mit dem gewöhnlichen Purpureochlorid $10\,NH_3 \,.\, Co_2Cl_6$ isomer zu sein scheint; doch behalte ich mir vor, über die Zusammensetzung desselben sowohl als auch des oben erwähnten Roseosalzes ein anderesmal ausführlicher zu berichten.

Aus der Mutterlauge und den salzsauren Waschflüssigkeiten scheiden sich nach längerem Stehenlassen das hell- und das dunkelgrüne Salz, ersteres in bis 2 Mm. langen Krystallen aus. Ebenso liefert der obenerwähnte Rückstand *A* beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte neben dem neuen Roseosalz auch eine ziemlich beträchtliche Menge hellgrünes Salz, in geringerer Menge dunkelgrünes und noch weniger schwarzes Salz. Luteochlorid erhielt ich bis jetzt nach dieser Methode nicht.

Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung der grünen Salze, als auch der Methoden, deren ich mich mit Erfolg zur Darstellung des schwarzen Salzes und der Luteoverbindung bediente, gedenke ich ebenfalls zum Gegenstande einer späteren Mittheilung zu machen.

Berlin, December 1876.

Anorganisches Laboratorium der Königl. Gewerbe-Akademie.

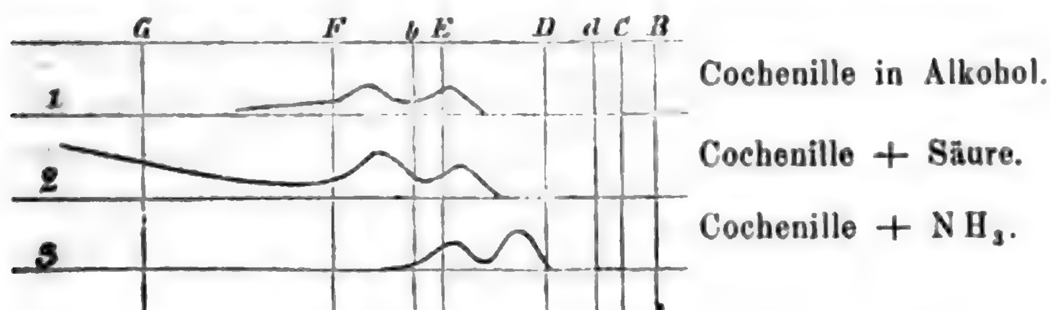
---

41. Hermann W. Vogel: Ueber die Purpurin-Thonerde-Magnesiareaction.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar.)

In meiner ersten Publication über die Nachweisung von Thonerde und Magnesia mittelst Purpurin theilte ich bereits mit, dass gewisse im Handel vorkommende Purpurinsorten das normale Purpurinspectrum nicht geben. Hr. v. Lepel bestätigt solches (diese Berichte IX, S. 1845). Bei genauerer Untersuchung dieser unreinen Purpurinsorten constatirte ich, dass sie kleine Mengen Cochenille enthielten. Behandelt man eine kleine Probe des fraglichen Purpurins mit Aether, so löst sich nur das Purpurin auf, die Cochenille bleibt zurück und kann nach dem Auswaschen mit Aether an ihrem Spectrum sehr bestimmt erkannt werden, wenn man sie unter Erwärmen in verdünntem Alkohol löst.

Fig. 1.



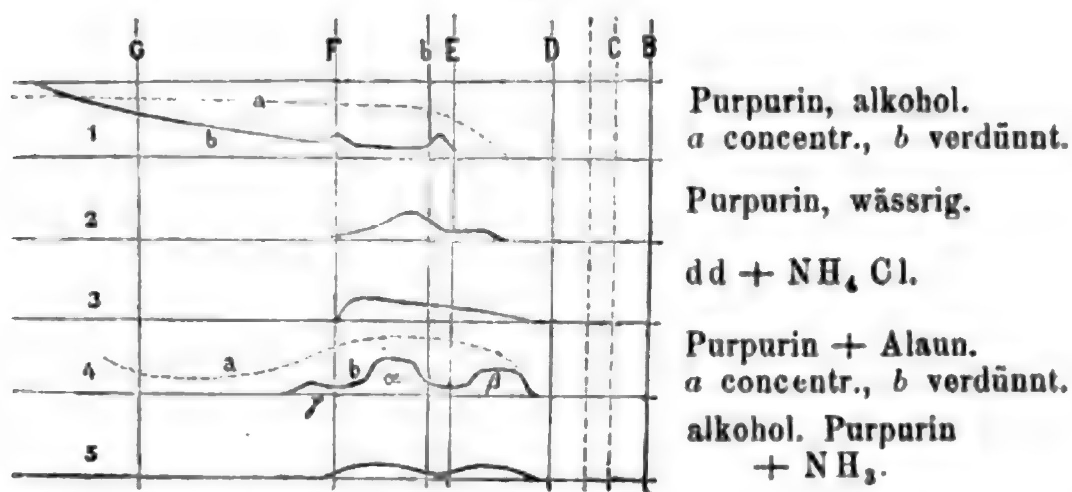
Sie zeigt dann das Spectrum 1 Fig. 1, welches durch Zusatz von Säure in das No. 1 ähnliche Spectrum 2 übergeht, durch Zusatz von NH_3 aber unter intensiver Weinrothfärbung der Flüssigkeit das Spectrum 3 liefert[1]). Der ätherische Extract zeigt dagegen hinreichend

[1]) Das Spectrum der wässerigen Lösung ist diesem ähnlich, scheint aber von der Gegenwart einer Spur Alkali abhängig zu sein.

verdünnt das reine Purpurinspectrum Curve 1 Fig. 2. Schüttelt man eine wässerige Lösung des unreinen Purpurins mit Aether, so extrahirt dieser alles Purpurin, während der Carmin in wässeriger Lösung zurückbleibt. Lässt man die Flüssigkeiten im Reagenzglase sich setzen, so erkennt man leicht in der unteren das Carmin-, in der oberen das Purpurinspectrum. Ich glaube nicht, dass man in einfacherer Weise die Gegenwart beider Körper neben einander erkennen kann.

Neuerdings stellte sich heraus, dass das käufliche destillirte Wasser, welches ich zu meinen ersten Purpurinuntersuchungen verwendet hatte, eine Spur Kalk enthielt. Es erwies sich bei Wiederholung meiner

Fig. 2.



Versuche, dass dieser sehr geringe Kalkgehalt einen erheblichen Einfluss bei der Purpurinreaction ausübt und zwar einen günstigen.

Versetzt man 1 Cbcm. reinen Wassers mit 2 Tropfen gesättigter Purpurintinctur und einen Tropfen vierfach verdünnten Ammoniaks, so erhält man unter Rosafärbung eine sehr intensive Streifenreaction, die der der Magnesia und Thonerde äusserst ähnlich ist und damit verwechselt werden kann (siehe Curve 4, Fig. 2, α und β). Setzt man aber zu der Flüssigkeit nur einen Tropfen einer höchst verdünnten Kalksalzlösung, z. B. Gypswasser, so verschwindet der Streif β zwischen D und E nach dem Umschütteln und es bleibt dann die Reaction Curve 2, Fig. 2. Experimentirt man demnach mit reinem Wasser, so läuft man Gefahr die Streifen des alkalischen Purpurins mit Magnesiastreifen zu verwechseln (mit Essigsäure verschwinden sowohl die einen wie die anderen); ist aber eine Spur Kalk gegenwärtig, so ist solche Verwechselung unmöglich.

Ich suchte festzustellen, wieviel Kalk nöthig sei, um diese Reaction des alkalischen Purpurins zu verhindern und stellte sich heraus, dass schon ein Tropfen einer Lösung, die 0.000025 $CaCl_2$ enthielt, hinreichte, um die Streifenreaction des alkalischen Purpurins bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse aufzuheben und die Reaction Curve 2, Fig. 2 herzustellen.

Es ist daher gerathen, falls man nicht ohnehin mit Kalksalzen zu thun hat, zu der Untersuchungsflüssigkeit nach der Färbung mit Purpurin einen Tropfen Gypswasser zu setzen. Barytsalze geben die Reaction der Kalksalze nicht, Strontiansalze konnte ich noch nicht völlig kalkfrei erhalten, um ihr Verhalten festzustellen. Hr. v. Lepel schreibt dem Kalke, wenn er in grosser Menge vorhanden ist, eine ähnliche Reaction wie der Magnesia zu (siehe IX, S. 1847, Curve 8). In der That gilt dieses für die sogenannten chemisch reinen Kalksalze des Handels. Ich constatirte jedoch in denselben nach Ausfällung des Kalkes einen geringen Magnesiagehalt und bleibt noch zu untersuchen, inwieweit dieser die v. Lepel'sche Kalkreaction beeinflusst hat. Kleine Differenzen in der Stellung der Streifen sind nicht entscheidend, da die Absorptionsstreifen keine so feste Lage haben wie die Linien der Flammenspectren. Gegenwart von Salmiak erachte ich nicht in dem Grade schädlich wie Hr. v. Lepel. Es genügt, bei Gegenwart von viel Salmiak einige Tropfen mehr von der Purpurintinctur zu nehmen, um die Reaction von Mg und Al sehr deutlich zu erhalten.

Bei dieser Gelegenheit will ich auf eine merkwürdige Eigenschaft der Lösung von Purpurin in reinem Wasser aufmerksam machen. Diese zeigt sich nämlich bei Gegenwart von wenig Alkali ausserordentlich lichtempfindlich. Andere Lösungen thatsächlich lichtempfindlicher Farbstoffe, wie Fuchsin, Alcannaroth, Sandalin entfärben sich selbst nach mehrtägiger Belichtung nicht (rascher erfolgt die Entfärbung damit gefärbter Stoffe). Die gedachte Purpurinlösung von der Intensität eines leichten Rothweines entfärbte sich aber bei heiterem Wetter schon binnen 10 Minuten und selbst Lampenlicht ist in 20 Ctm. Entfernung im Stande, binnen einer halben Stunde dieselbe merklich zu bleichen. Dass hierbei das Absorptiosvermögen für die gelben Strahlen eine Rolle spielt, dürfte nach meinen früheren Untersuchungen wohl als selbstverständlich erscheinen. Alkalische Carminlösung ist ebenfalls lichtempfindlich, doch bei weitem nicht so stark, als alkalische Purpurinlösung.

Berlin, im Januar 1877.

---

42. F. von Lepel: Ueber den Nachweis der Magnesia mit Hülfe des Spectroskopes.

(Eingegangen am 30. Januar.)

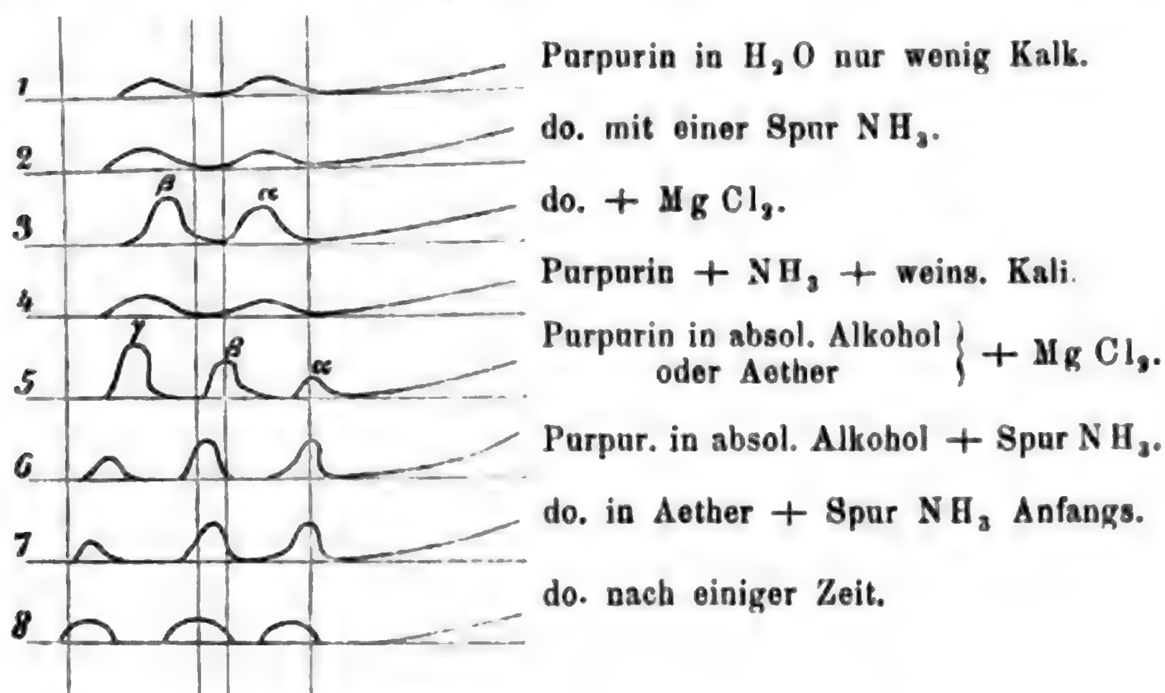
Im Anschluss an meine Mittheilung im 19. Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte, betreffend die Erkennung sehr geringer Mengen von Magnesia mit Hülfe der spectroskopischen Purpurin-Reaction habe ich die Resultate einiger Versuche anzuführen.

Es kam zunächst darauf an, festzustellen, ob man der neuen Magnesiareaction bei Untersuchungen einen Vorzug geben, ob man sie überhaupt praktisch verwerthen könnte. Zu dem Ende wurde eine Reihe von Niederschlägen, Glührückständen, Aschenauszügen u. s. w. desgleichen mehrere thierische und pflanzliche Flüssigkeiten nach der spectralanalytischen Methode auf Thonerde und Magnesia zu prüfen versucht.

In der gewöhnlichen Kalilauge wurde die Thonerde leicht nachgewiesen. Die Kalilauge wurde stark mit reinem destillirtem Wasser verdünnt, dann erschienen nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischem Purpurins deutlich die charakteristischen Thonerdestreifen, welche auch nach dem schwachen Ansäuren mit verdünnter Essigsäure nicht verschwanden. Gewönliches Brunnenwasser liess die Magnesia erkennen, als ein Tropfen verdünnter Ammoniak (1 : 10) und weinsaures Kali[1]) neben dem Purpurin hinzugegeben war. Ohne weinsaures Kali war die Reaction nicht sicher wahrzunehmen, ein Beweis, dass die Menge des Kalkes im Wasser so gross war, die Reaction zu beeinträchtigen. Glührückstände aus einigen Wasseranalysen (enthaltend $Al_2\,O_3$, MgO, CaO, K, Na). Sie wurden in Wasser, welches mit Salzsäure etwas angesäuert war, gelöst und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak die Lösung mit Purpurin und weinsaurem Kali versetzt. Es zeigten sich Thonerde- und Magnesiastreifen neben einander; nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure wurde die Absorption nur schwächer, verschwand aber nicht. In ähnlicher Weise wurde in den wässerigen Auszügen einiger Steinkohlen- und Braunkohlenaschen, in dem gleichen Auszuge mehrerer Holzkohlen- und Aschenarten sowie von Cigarrenasche die Magnesia mit grosser Leichtigkeit nachgewiesen. Es war nur nöthig, den Kalk mit weinsaurem Alkali zu fällen, um eine deutliche Reaction zu erhalten. Unterliesse man diese Operation, so würden sich zwar die Magnesiastreifen einstellen, sie wären aber so verwaschen und unscharf in ihren Grenzen, dass man sie aus den breiten Absorptionsstreifen (vergl. S. 1847, Curve 8 d. vor. Jahrg. d. Ber.) des Kalkes nicht leicht herausfinden könnte. Die Löslichkeit der $MgCO_3$ in borsauren Alkalien hat es manchmal zur Folge, dass man im Boracit die Magnesia anfangs nicht findet. (Vergl. Gmelin, Handb. der Chemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 247 und Arch. Pharm. 1875, 3, 40). Der Niederschlag, welchen man durch Na_2CO_3 in $MgSO_4$ erhält, löst sich in einer gesättigten Boraxlösung als borsaure Natron-Magnesia auf und kommt erst beim Erhitzen als drittel borsaure Magnesia wieder zum Vorschein. Die klare, kalte Lösung und ebenso eine Boracitlösung zeigen aber, mit Purpurin vermischt, deutlich die Magnesiastreifen.

[1]) Ich benutze jetzt an Stelle des Seignettesalzes das neutrale weinsaure Kali zur Abscheidung der alkalischen Erden.

Einige weiter unten anzuführende Versuche liessen vermuthen, dass die Fällung der alkalischen Erden, besonders des Kalkes, durch ein neutrales Salz der Weinsäure nicht immer erspriesslich für die Deutlichkeit der Magnesiareaction sei. Es fand sich sogar, dass ein geringer Kalkgehalt der Probeflüssigkeit nicht schädlich sei. Denn, wie eine Prüfung ergab, war ein Gemisch von kalkhaltigem Brunnenwasser mit reinem Wasser nicht im Stande, das Magnesiaspectrum zu verändern. Setzte man aber 2 Tropfen einer Chlorcalciumlösung (Gehalt 1 : 10) hinzu, so trat sofort eine undeutliche Magnesiareaction ein. Das Verhalten des Kalkes gegen die Purpurinlösung verdiente daher eine genauere Untersuchung. Es war schon früher bemerkt (S. 1848, IX. Jahrg. d. Ber.), dass unter Umständen Kalk- und Magnesiaspectrum völlig übereinstimmen können, dass ein Gemenge von Kalk- und Magnesiasalzen ein dem Thonerdespectrum identisches veranlassen kann. Ist aber der Kalkgehalt einer Flüssigkeit bei Abwesenheit der Magnesia sehr gering (auch sogenanntes destillirtes Wasser ist bisweilen durch unvorsichtiges Destilliren kalkhaltig), so hat man nach Zusatz von Purpurin ein Spectrum wie mit ganz reinem Wasser. (Fig. 1). Enthielt das Wasser eine Spur Ammoniak, aber nicht Kalk, so liegen die Absorptionsstreifen fast wie bei dem Magnesiaspectrum, nur dass β etwas näher an D beginnt und nicht bei E abschneidet. (Fig. 2.) Mit einem Kalksalz in geringster Menge versetzt, verschwindet α,



während β bleibt. Theilt man nun diese Flüssigkeit in zwei Theile und setzt zu dem einen etwas $MgCl_2$ (1 : 10), so tritt sofort die Magnesiareaction auf. (Fig. 3). Setzt man zu dem andern Theil aber ausserdem noch etwas $CaCl_2$, so entsteht eine undeutlich begrenzte Absorption. Man hat es in der Gewalt, auf diese Weise schliesslich ein dem Magnesia- und Thonerde-Spectrum gleiches hervorzubringen. Das Resultat ist, dass eine geringe Menge von Kalksalzen der Magnesia-

reaction ebenso nützlich, als eine grössere schädlich ist. Um die Grenze dieser entgegegesetzten Wirkungen derselben Substanz festzustellen, war ein Chlorcalciumpräparat aus Aetzkalk [1]) hergestellt, welches absolut frei von Magnesia war. Enthielt die angewandte Chlorcalciumlösung in 1 CC noch 0,004 Gr. $CaCl_2$, so lieferte sie mit Purpurin das Kalkspectrum (vgl. Curve 8, S. 1847, Jahrg. IX d. B.) Mit einer Spur verdünntem Ammoniak und weinsaurem Kali versetzt, traten dann zwei Streifen auf, wie bei NH_3 + Purpurin (Fig. 4). $MgCl_2$ hinzugegeben, lieferte in dieser Flüssigkeit erst nach dem Fällen mit weinsaurem Kali die deutliche Magnesiareaction. Erst als der Kalkgehalt 0,0008 Gr. im CC. betrug, trat die Erscheinung ein, dass der minimale Zusatz von NH_3 den Streifen zwischen *D* und *E* verschwinden liess, $MgCl_2$ darauf das Magnesiaspectrum hervorrief und weinsaures Kali es nicht deutlicher machte. Dasselbe war bei einem Kalkgehalt von 0,0005 Gr. und weniger im CC. natürlich der Fall. Wie die zu grosse Menge an Kalk muss übrigens bei dieser spectroskopischen Prüfung auf Magnesia auch ein Ueberschuss von Ammoniak vermieden werden. Denn wenn man zu 2 CC. H_2O 0,1 CC. $MgCl_2$ (1 : 10) und 0,5 CC. NH_3 (1 : 10) hinzufügt, so erhält man keineswegs das Magnesiaspectrum, sondern die Streifen, welche Ammoniak + Purpurin hervorbringen. Stumpft man das Alkali etwas mit verdünnter Essigsäure ab, so treten dann aber an den bekannten Stellen die Magnesiastreifen auf.

In den Kreis der Untersuchungen wurden ausser den oben genannten Substanzen und einigen technischen Produkten, wie Zucker, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, besonders Thier- und Pflanzenflüssigkeiten gezogen. Ueberall war die Zahl der nothwendigen Operationen, um die Gegenwart der Magnesia zu constatiren, eine äusserst geringe. Mehr um die Reaction und die ihr schädlichen Einflüsse zu studiren, als um die Magnesia zu suchen, welche ja überaus verbreitet ist, wurden daher die folgenden Arbeiten unternommen.

Von thierischen Flüssigkeiten wurde die Magnesia in der Glasflüssigkeit des Auges nachgewiesen. Ein Zusatz von weinsaurem Kali war nicht erforderlich. Es schien aber so, als ob das Coaguliren der Eiweisskörper der Reaction schädlich wäre. Spätere Versuche müssen darüber Aufschluss geben. Die Molken von Kuhmilch gaben mit Purpurin nach Zusatz von weinsaurem Kali und Abscheidung des Caseins eine sehr deutliche Magnesiareaction. Ebenso leicht war es nach Abscheidung des Kalkes im Harn von Menschen und einigen Hausthieren die Magnesia zu bemerken. Der benutzte Pferdeharn war nicht mehr ganz frisch und gab bereits eine sehr bedeutende Abscheidung

[1]) Aetzkalk aus Marmor erhalten, wurde in reinem H_2O gelöscht und aus dem Kalkwasser oxalsaurer Kalk gefällt. Dieser wurde geglüht, in HCl (reiner) gelöst und wiederholt gefällt. Durch diese Operation musste offenbar alle MgO, wenn sie wirklich spurenweise im Rohmaterial enthalten war, entfernt werden.

von einem weissen Niederschlage. Durch die gelbe Farbe der Flüssigkeit einer frischen Ochsengalle wurde das Blau im Spectrum auch nach starker Verdünnung absorbirt. Nichts desto weniger traten mit Purpurin sofort die Magnesiastreifen auf.

Von einer Anzahl von Pflanzen wurden Stengel oder Blätter fein zerschnitten und mit warmem Wasser digerirt. Man war leicht in der Lage nach Abscheidung des Kalkes eine ganz unzweifelhafte Magnesiareaction zu erhalten. Die Gegenwart anderer Salze beeinträchtigte dieselbe nicht. — Die Beeren von *Rosa canina* wurden zerrieben und theils mit kaltem, theils mit warmem Wasser einige Zeit digerirt. Nach dem Filtriren liess sich in beiden Proben mit Hülfe von Purpurin und weinsaurem Kali die Magnesiareaction beobachten. — Apfel- und Birnensaft, auf dieselbe Weise erhalten, gab bei der Untersuchung das gleiche Resultat. — Um das Verhalten der eiweisshaltigen Verbindungen festzustellen, wurde die Frucht von Leindotter zerrieben und mit Wasser, dem eine Spur thonerdefreier Kalilauge zum Lösen der Eiweisskörper hinzugefügt war, längere Zeit digerirt. Erst nach 24 Stunden gab Purpurin mit dem Filtrat das Magnesiaspectrum. Beim Aufkochen der stickstoffreichen Substanzen erschien dasselbe noch deutlicher, obgleich die Probeflüssigkeit in Folge der Coagulation der Eiweisskörper trübe geworden war. Der etwaige Kalkgehalt war in diesem Falle nicht schädlich und brauchte nicht entfernt zu werden. Dass durch das Aufkochen und Coaguliren der Eiweisskörper die Magnesiastreifen deutlicher wurden, lehrte auch die mit Leinmehl angestellte Probe. Das Mehl wurde einen halben Tag mit kaltem Wasser digerirt und der Kleister durch Filtriren abgesondert. Ohne das Aufkochen waren die Magnesiastreifen undeutlich. (Vgl. das Verhalten der Glasflüssigkeit des Auges.) Ein Zusatz von weinsaurem Kali vor oder nach dem Aufkochen machte die Reaction nicht deutlicher. Die Probe mit verdünnter Essigsäure zeigte die Abwesenheit der Thonerde in diesen wässerigen Auszügen.

Auf die Gegenwart von Pflanzenfetten war bei den vorstehenden Versuchen keine Rücksicht genommen. Denn es war mit lauter wässerigen Lösungen operirt, in welche die Fette nicht übergehen. Sollte es sich aber darum handeln, einen ätherischen Auszug zur Gewinnung der Fette zu machen, um darin etwaige Spuren der Magnesia nachzuweisen, so verdient zunächst das Verhalten der ätherischen Purpurinlösung gegen Magnesiasalze Beachtung. — Purpurin in absolutem Alkohol gelöst giebt bekanntlich ein Spectrum mit zwei Absorptionsstreifen, auf *E b* und auf *F*, und eine Verdunkelung bei *G*. Genau ebenso ist das Spectrum einer ätherischen Purpurinlösung. Setzt man zu der alkoholischen Flüssigkeit etwas Wasser, so verschieben sich beide Streifen nach dem Roth und haben verwaschene Ränder. Auffallender noch ist die Erscheinung bei Zusatz von $MgCl_2$ (1 : 10) zur alkoholi-

schen, strohgelben Purpurinlösung. Es entsteht ein dritter neuer Streifen γ zwischen *D* und *E*, während die beiden anderen zwar bleiben, sich aber etwas nach dem Violet hin verschieben (Fig. 5). Am schärfsten begrenzt und relativ am intensivsten ist γ, während β und α etwas weniger scharf begrenzt und α am schwächsten ist. Derselbe Streifen γ tritt auch auf, wenn man zum Aether mit Purpurin etwas Alkohol und $MgCl_2$ hinzufügt. Zugleich beobachtet man eine starke Fluorescenz der Flüssigkeit. Hat man stark verdünnten Alkohol, so giebt $MgCl_2$ nur zwei Streifen — es sind die früher beobachteten Magnesiastreifen. Einige Tropfen verdünnter Essigsäure zerstören in der magnesiahaltigen Aetherlösung zuerst die Fluorescenz und rosa Farbe. Es bleibt aber anfangs der Streifen γ noch sichtbar, während die beiden anderen auf *Eb* und *F* zurückkehren. Die Farbe wird die des ätherischen Purpurins — strohgelb. Ein etwas grösserer Zusatz von Essigsäure zerstört schliesslich den Streifen γ, aber nicht die strohgelbe Färbung, obwohl die Lösung eben sauer reagirt. Ja selbst ein Ueberschuss von concentrirter Essigsäure vermag die gelbe Farbe und die Streifen auf *Eb* nicht zu zerstören. — Aehnliche Erscheinungen treten bei der $MgCl_2$-haltigen Purpurinlösung in absolutem Alkohol ein, nur mit dem Unterschiede, dass die Essigsäure die Färbung viel leichter ganz vernichtet. Soviel zur Charakteristik dieser Magnesiareaction.

Ein sehr ähnlicher dritter Streifen war bereits früher beobachtet und sein Auftreten auf einen äusserst geringen Ammoniakgehalt der alkoholischen Purpurinlösung zurückgeführt (Fig. 6). Lässt man Purpurin in absolutem Alkohol einige Tage in einem nicht verkorkten Reagensglase stehen, so geht die strohgelbe in eine rosa Farbe über und dann tritt zwischen *D* und *E* nahe bei *D* noch ein ganz schwacher unscharf begrenzter Absorptionsstreifen auf[1]). Auch einige Tropfen destillirten Wassers, das einige Tage alt war, verursachten diese Erscheinung. Aetherisches Purpurin mit einem Tropfen Ammoniak liefert den dritten Streifen nur im Anfang (Fig. 7). Er reicht hier näher an *D*, als in der alkoholischen Lösung und nach kurzer Zeit, während durch Schütteln die unter dem Aether stehende Ammoniakflüssigkeit vom Purpurin immer intensiver gefärbt, die Farbe des Aethers immer matter wird, breiten sich alle drei Streifen aus, α und β nach dem Roth, γ nach beiden Seiten (Fig. 8). Die beiden ersten verlieren dabei bedeutend an Intensität. Essigsäure zerstört in alkoholischer und ätherischer Lösung auch diesen durch Ammoniak hervorgebrachten Streifen vollständig. Seine Lage nahe an *D* unterscheiden ihn ganz

---

[1]) Die Empfindlichkeit der strohgelben alkoholischen Purpurinlösung gegen Alkali ist sehr bedeutend. Versuche mit Kali haben ergeben, dass ein Gehalt von 0.00004 Grm. KOH im CC. noch eine wahrnehmbare rosa Färbung hervorruft.

charakteristisch von dem entsprechenden Magnesiastreifen. Dass viel Ammoniak mit alkoholischem Purpurin ein besonderes Paar von Absorptionsbändern giebt, wurde schon früher erwähnt (vgl. auch diese Berichte IX, S. 1644, Anmerk. und S. 1847, Curve 3). Die Gegenwart von Thonerdesalzen ändert das Purpurinspectrum im Aether nicht.

Man müsste danach, wie es scheint, im Stande sein, etwaige Spuren von Magnesiasalzen in Fetten an dem Auftreten des Streifens γ zu erkennen. Es gelang jedoch nicht, sie nachzuweisen. Dagegen war der von der Gegenwart des Ammoniaks herrührende Streifen deutlich in den ätherischen Lösungen von thierischen Fetten, die bereits einige Tage gestanden hatten, wahrzunehmen. Die ätherischen Auszüge einiger Pflanzensamen zeigten nur die Streifen auf *Eb* und *F*. Nach 24 Stunden dagegen stellte sich auch hier der dritte Streifen ein. Auffallend dürfte diese Erscheinung wohl nicht sein bei der Eigenschaft der Fette, aus der Luft Gase aufzunehmen. —

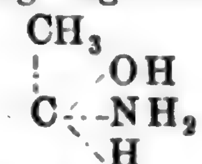
Poppelsdorf, im Januar 1877.

---

43. Robert Schiff: Zur Constitution des Chloralammoniaks und des Aldehydammoniaks.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Schon seit längerer Zeit beschäftigte ich mich damit Thatsachen aufzusuchen, welche der häufig angenommenen Formel



für das Aldehydammoniak zur Stütze dienen könnten; aber wegen der geringen Beständigkeit jenes Körpers war ich bisher zu keinem entschiedenen Resultate gelangt. Eine Hauptsache wäre es natürlich gewesen, in jenem Additionsprodukt eine Hydroxylgruppe nachweisen zu können, wodurch das Vorhandensein einer Amidogruppe selbstverständlich geworden wäre, da wir wohl die Formel:

als, die Constitution des Aldehydammoniaks möglicherweise ausdrückend, betrachten können.

Die gewöhnlichen Mittel zur Prüfung auf die Existenz einer Hydroxylgruppe, versagen jedoch im vorliegenden Falle völlig den Dienst. Sowohl Chloracetyl als Acetanhydrid als auch Phosphorchlorid spalten das Aldehydammoniak augenblicklich in seine Componenten, welche dann, unabhängig von einander, weiteren Zersetzungen unterliegen.

Es war daher ein anderer Weg zur Erreichung meines Zweckes zu suchen.

Aus den Arbeiten von Zorn[1]) über Cinchonin geht hervor, dass leicht veränderliche, von dem Ammoniak sich ableitende Verbindungen, für das Arbeiten mit denselben viel vortheilhaftere Eigenschaften gewinnen, wenn in ihnen eines oder mehrere an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt sind. Diese Thatsache brachte mich auf den Gedanken, anstatt des Aldehydammoniaks, das Chloralammoniak in Betreff seiner Constitution zu untersuchen, in der Hoffnung in ihm einen gegen Säuren beständigeren Körper vorzufinden.

Meine Erwartungen haben sich aufs Vollkommenste bestätigt. — Es unterliegt keinen Zweifel, dass das von Städeler[2]) zum ersten Mal dargestellte Chloralammoniak dem Aldehydammoniak durchaus vergleichbar sei und zwar aus folgenden Gründen.

Chloral ist dreifach gechlorter Aldehyd; denn einerseits gelang es Personne[3]) durch nascirenden Wasserstoff, Chloral in Aldehyd zu verwandeln und andererseits zeigte Pinner[4]) dass bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd Chloral entstehe.

Das Chloralammoniak ist in seinem Verhalten dem Aldehydammoniak völlig analog.

Es ensteht durch directe Addition aus seinen Componenten, liefert mit Schwefelwasserstoff einen, dem Thialdin entsprechenden Körper und wie ich mich überzeugt habe, entsteht daraus vermittelst Schwefelkohlenstoff eine Verbindung, welche dem Carbothialdin vergleichbar ist. Sollte es daher gelingen, die Art der Anlagerung des Ammoniaks an das Chloral klar zu legen, so wird dieselbe Art der Addition auch in Aldehydammoniak anzunehmen sein.

Darstellung des Chloralammoniaks.

Wie erwähnt, wurde diese Verbindung zum ersten Mal von Städeler[5]) erhalten. Derselbe berichtet jedoch nur von ihrer Existenz, ohne sich über Darstellung und Eigenschaften weiter auszusprechen. Später zeigte Personne[6]) (ohne Städeler zu erwähnen) an, er habe diesen Körper bei Einwirkung von Ammoniak auf Chloral in kleinen Mengen erhalten. Er befolgte folgende Vorschrift: „Diese Verbindung wird in der Art erhalten, dass man ganz langsam trocknes Ammoniakgas in ein Gefäss treten lässt, welches

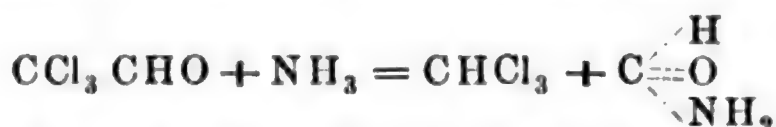
[1]) Dessen Inauguraldissertation, Leipzig 1878. Journal f. pr. Ch. VIII.
[2]) Annalen CVI, 253.
[3]) Annalen CLVII, 113.
[4]) Diese Berichte IV, 256.
[5]) Städeler Annalen CVI, 253.
[6]) Personne l. c.

eine sehr kleine Menge gut abgekühlten, wasserfreien Chlorals enthält. — Wenn man mit Mengen von Chloral operirt, welche mehr als 2—3 Grm. betragen, und das Ammoniakgas nicht ganz langsam zugeleitet wird, so erhitzt sich die Masse, wenn man auch sehr gut abkühlt und dann erhält man immer ausser dem Hauptprodukt (dreifach gechlortem Aldehydammoniak) eine ziemlich grosse Menge einer syrupartigen Flüssigkeit.“ (Formamid und Chloroform.)

Nach diesen Erfahrungen schien es schwierig, grössere Mengen jener Verbindung zu erzielen.

Es ist mir gelungen, Personne's Verfahren so weit abzuändern, dass es mir gestattete mit beliebigen Mengen Chlorals, ohne irgend wie erhebliche Verluste zu arbeiten [1]).

Bei Personne's Darstellungsweise wirkt das Ammoniak auf das Chloral auf zweierlei Weise ein. Theils addirt es sich einfach zu Chloralammoniak, theils reagirt es mit demselben nach Art der übrigen Alkalien, indem es Chloroform und Formamid bildet.



$$CCl_3\,CHO + NH_3 = CHCl_3 + C\begin{cases} H \\ O \\ NH_2 \end{cases}$$

Um diesem Uebelstande abzuhelfen musste ein Mittel gefunden werden, das Chloral der Einwirkung desjenigen Ammoniaks, welches nicht sogleich addirt wird, zu entziehen. Es ist dies jedoch nur möglich, wenn man den Trichloraldehyd in einem Lösungsmittel zur Reaction gelangen lässt, in welchem das Ammoniak garnicht oder doch nur wenig löslich ist.

Als ein solches Lösungsmittel bot sich mir das Chloroform dar. Mein Verfahren zur Darstellung des Chloralammoniaks ist somit folgendes. Eine beliebige Menge wasserfreien Chlorals wird in dem etwa $1\frac{1}{2}$ fachen Volum trocknen Chloroforms gelöst, das Gefäss worin die Lösung enthalten, mit Eis und Kochsalz abgekühlt und ein rascher Strom Ammoniakgas unter Umschütteln eingeleitet, bis der ganze Kolben-Inhalt plötzlich zu einer compacten, weissen Masse erstarrt. In diesem Augenblick muss die Ammoniakzufuhr unterbrochen werden, denn da das Chloral völlig aufgebraucht ist, so würde nun das Ammoniak zersetzend auf das schon gebildete Chloralammoniak einwirken. Man wirft nunmehr die Masse auf ein Saugfilter, saugt das Chloroform ab, wäscht mit wenig Aether nach und breitet das Produkt zum Trocknen auf Papier aus. Die abgesaugte Flüssigkeit enthält eine nicht unbedeutende Menge Chloralammoniak in Lösung, welches sich bei freiwilliger Verdunstung des Chloroforms in schönen, oft $\frac{1}{2}$ Cm. langen Nadeln abscheidet.

---

[1]) In ohngefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden konnte ich mir etwa 150 Grm. Chloralammoniak bereiten.

Bei völliger Verdunstung des Lösungsmittels bleiben bisweilen wenige Tropfen jenes Syrups zurück, welcher nach Personne aus Formamid besteht.

Das nach dieser Vorschrift dargestellte Chloralammoniak ist fast völlig rein. Es finden sich nur Spuren von Salmiak beigemengt, von der stets im Chloral vorhandenen Salzsäure herrührend.

Das Chloralammoniak ist ein blendend weisser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper, der fast unlöslich in kaltem Wasser, von heissem Wasser aber unter Zersetzung gelöst wird. Aether und Chloroform nehmen ihn in nicht unbedeutender Menge auf. Er schmilzt bei 62—64° und erstarrt beim Erkalten sofort wieder.

Einwirkung von Chloracetyl oder Acetanhydrid.

Uebergiesst man Chloralammoniak mit Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid, so erwärmt sich die Mischung heftig. Es resultirt eine klare Lösung, welche beim Erkalten, besser noch auf Zusatz von Wasser, zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse erstarrt. Aus Wasser umkrystallisirt, worin sie in der Hitze reichlich, in der Kälte schwer löslich ist, liefert sie schöne, rombische Tafeln, die bei 156° schmelzen und ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich sind.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der eines Chloralammoniaks, in welchem ein Wasserstoffatom durch Acetyl ersetzt ist.

Für $C_2H_3Cl_3NO, C_2H_3O$

berechnet	gefunden
51,57 pCt. Cl	51,43 pCt. Cl.

Es wäre nun zu entscheiden, ob die Existenz dieses Körpers auf eine Hydroxylgruppe schliessen lasse oder ob vielmehr das Acetyl sich an das Stickstoffatom angelagert habe. Für letztere Auffassung spricht schon der Umstand, dass die Verbindung sich aus heissem Wasser und aus wässrigen Säuren unverändert ausscheidet, während die in ein Hydroxyl eingetretenen Acetylgruppen von kochendem Wasser oder heissen wässrigen Säuren aufs leichteste abgespalten werden. Ein weiterer Umstand lässt die Anlagerung an den Stickstoff als die allein wahrscheinliche erscheinen.

Vor längerer Zeit zeigte Jacobsen,[1] dass es eine allgemeine Eigenschaft der Amide[2] sei, mit Chloral Additionsprodukte zu liefern.

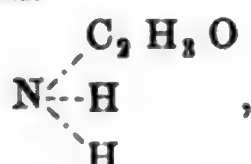
---

[1] Annalen CLVII p. 245.

[2] In kürzester Zeit soll gezeigt werden, dass nicht nur sauerstoffhaltige Amide diese Eigenschaft besitzen, sondern auch das Cyanamid addirt sich einfach zu Chloral, was sehr für die Amidformel

spricht.

Die von ihm beschriebene Verbindung von Chloral und Acetamid ist wie mein Körper nach der empirischen Formel $C_4 H_6 O_2 NCl_3$ zusammengesetzt. Sie bildet rombische Tafeln, die nach seiner Angabe bei 158°, nach den Erfahrungen Wallach's[1]) bei 156° schmelzen. Dieselben, so giebt Jacobsen an, sind in kaltem Wasser schwer löslich, beisses Wasser löst sie ziemlich reichlich. Alkohol löst sie leichter als Wasser, Aether löst sie nicht. Ich habe mir nach Jacobsen's Angaben diese Verbindung dargestellt und sie mit der meinigen, aus Chloralammoniak und Chloracetyl dargestellten in allen Stücken identisch gefunden. Die beiden Produkte haben dieselbe Krystallform und in zwei Capillarröhrchen an einem Thermometer zusammen erhitzt, schmelzen sie gleichzeitig bei 156°. Acetamid ist monoacetylirtes Ammoniak



seinem Anlagerungsprodukt an Chloral kann nur eine der beiden Formeln zukommen

je nachdem man das Chlorammoniak als

a priori aufzufassen geneigt ist.

Auf jeden Fall ist in dem Monoacetylchloralammoniak (identisch mit dem Chloralacetamid) das Acetyl als an den Stickstoff gebunden aufzufassen.

Um nun zwischen den beiden angeführten Formeln für das Chloralammoniak zu entscheiden, handelt es sich darum, das Vorhandensein oder die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe im Monoacetylchloralammoniak darzuthun.

Einwirkung von Chloracetyl auf Acetylchloralammoniak.

Chloracetyl wirkt in der Kälte auf Monoacetylchloralammoniak nicht mehr ein, schliesst man aber die beiden Körper in eine Röhre ein und erhitzt während 2—3 Stunden auf 120°, so erhält man eine

[1]) Wallach, Diese Berichte V, 251.

klare Lösung, welche beim Erkalten eine weisse Krystallmasse abscheidet. (In den Röhren war beim Oeffnen starker Druck, von HCl herrührend, vorhanden.) Die so erhaltene Substanz ist in Aether leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in weissen Nadeln ab. Es ist jedoch nicht möglich, sie auf diese Weise völlig zu reinigen, denn stets haftet ihr eine gelbliche, klebrige Verunreinigung an. Um sie hiervon zu befreien, löse man dieselbe in wenig heissem Eisessig, woraus sie beim Erkalten gewöhnlich nicht auskrystallisirt. Auf Zusatz von etwas Eiswasser erfolgt jedoch die Krystallisation alsbald. Der langsam aus der Lösung sich ausscheidende Körper krystallisirt in ziemlich grossen, glashellen Prismen, welche bei 117—118° schmelzen, in Eiswasser unlöslich, wenig in kaltem Alkohol, leicht aber in Aether löslich sind.

Es kommt dieser Verbindung die Zusammensetzung eines Diacetylchloralammoniaks zu. Die Formel $C_6 H_8 O_3 N Cl_3$

	Verlangt.	Gefunden.
C	28.97	28.71
H	3.23	3.20
N	5.63	—
Cl	42.86	42.87
O	19.31	—
	100.00	

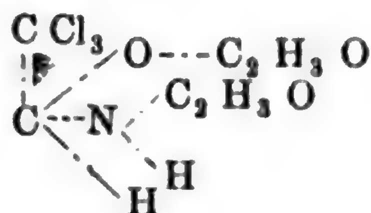
Uebergiesst man den Körper mit warmem Wasser, so erfolgt sogleich Zersetzung. Das Wasser nimmt Essigsäure auf, während sich das Monoacetylchloralammoniak vom Schmelzpunkt 156° ausscheidet.

Hieraus geht klar hervor, dass die beiden Acetylgruppen im Moleküle eine völlig verschiedene Function haben und zwar muss die Verschiedenheit von der Art und Weise herrühren, wie dieselben in in das Molekül eingefügt sind. Das zweite Acetyl ist unzweifelhaft in eine Hydroxylgruppe eingetreten, deren Vorhandensein somit anzunehmen ist; denn hätte es sich, gleich dem ersten Acetyl, mit dem Stickstoff verbunden, so hätten wir ein Derivat des Diacetamids erhalten. Die Eigenschaften meines Körpers widersprechen aber dieser Annahme; denn sowohl Diacetamid als Triacetamid sind gegen Wasser und verdünnte wässrige Säuren bei sehr weit über 100° liegenden Temperaturen völlig beständig, während Acetylgruppen, welche in Hydroxyle eingetreten sind, von heissem Wasser leicht abgespalten werden.

Ausserdem gelingt es nicht, mittelst fertig gebildeten Chloracetyls das Acetamid in Diacetamid überzuführen, d. h. einen weiteren Amidwasserstoff durch Acetyl zu ersetzen.

Das Verhalten meines Körpers zeigt also offenbar das Vorhanden-

sein einer acetylsubstituirten Hydroxylgruppe, so dass also der Verbindung die Formel

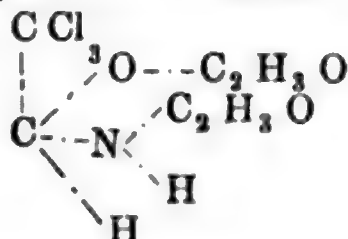


zuzuschreiben ist.

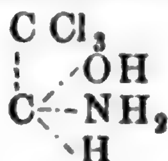
Es gelingt nicht das noch am Stickstoff vorhandene Wasserstoffatom durch Aethyl zu ersetzen, was übrigens nicht auffallend ist, denn weder das Aethylacetamid noch das Aethyldiacetamid lassen sich direct darstellen. Vielmehr muss man, um zu ihnen zu gelangen, auf Umwegen die schon fertig gebildete Gruppe

in die Reaction einführen.

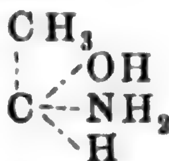
Kommt dem Diacetylchloralammoniak die Formel



zu, so ergiebt sich für das Chloralammoniak die Formel



Und wegen der oben angeführten Gründe glaube ich mich daher berechtigt, für das Aldehydammoniak folgende Constitutionsformel als die einzige zulässige zu betrachten.



Ich will noch hinzufügen, dass das Chloralammoniak sich mit den Aldehyden unter Wasserabspaltung vereinigt. Es ist mir noch nicht gelungen, die so entstehenden Basen im Zustande der Reinheit zu isoliren. Hierüber sowohl als auch über die anderen Derivate des Chlorammoniaks behalte ich mir weitere Mittheilung vor.

Auch auf die Ammoniakderivate des Butylchlorals gedenke ich meine Arbeiten auszudehnen.

Rom, Instituto chimico, Januar 1877.

44. E. Schunck und H. Roemer: Ueber Purpuroxanthincarbonsäure, eine neue, das natürliche Purpurin begleitende Substanz.

(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich der Reinigung einer grösseren Menge Handels-Purpurin, welche wir unter Anderem dadurch bewerkstelligten, dass wir die Thonerdeverbindung aus Wasser umkrystallisirten, bemerkten wir, dass ein Theil derselben durch verdünnte Salzsäure gar nicht oder wenigstens schwierig zersetzt wird. Erst beim Kochen mit einer concentrirten Säure gelang dies. Wir erhielten eine kleine Menge einer orangefarbenen Substanz; einige wenige Versuche überzeugten uns, dass sie kein Purpurin enthielt, auch dass sie mit keinem der bekannten von Schützenberger und Schiffert beschriebenen Begleiter des Pupurins identisch sei.

Da die Thonerdeverbindung des Purpurins selbst, durch verdünnte Salzsäure erst beim Kochen zersetzt wird, so lag die Vermuthung nahe, dass sich auch ein Theil der eben erwähnten Substanz bei dem Purpurin befinden könne. Wir krystallisirten dasselbe aus Alkohol um und fanden in der That den neuen Körper in den Mutterlaugen. Dieselben enthielten daneben noch Purpurin, Alizarin, Purpuroxanthin und eine kleine Menge einer nur in kochenden Barytwasser löslichen Substanz. Um ihn aus diesem Gemenge zu isoliren wurde auf folgende Weise verfahren.

Wir verdampften zunächst die Mutterlauge zur Trockene und behandelten den Rückstand mit kochendem Wasser. Hierin ist die Purpuroxanthincarbonsäure bei weitem leichter löslich, als Alizarin, Purpurin und selbst Purpuroxanthin. Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu der wässrigen Lösung lässt einen orangefarbenen, voluminösen Niederschlag fallen. Zur Entfernung etwa bei gemengten Purpuroxanthins und der in Barytwasser schwer löslichen Substanz wurde derselbe mit Barytwasser gekocht bis nichts mehr davon aufgenommen wurde, das unlösliche Barytsalz der Purpuroxanthincarbonsäure durch Salzsäure zersetzt und die freie Säure zunächst aus Alkohol umkrystallisirt. In den Mutterlaugen bleiben die geringen Mengen des durch die Behandlung mit Wasser gleichzeitig in Lösung gegangenen Purpurins und Alizarins.

Nach nun folgenden zwei bis dreimaligen Umkrystallisiren aus Eisessig, dem am besten hierzu geeigneten Lösungsmittel, hat die Substanz einen constanten Schmelzpunkt erlangt.

Die am Eingang erwähnte, direct aus der schwer zersetzbaren Thonerdeverbindung gewonnene Substanz hatte, nachdem sie auf ähnliche Weise, wie die aus den alkoholischen Mutterlaugen des Purpurins dargestellte, gereinigt worden war, denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften.

Ihre Gewinnung auf diesem Wege erscheint einfacher, die Schwierigkeit jedoch dabei ist, den Punkt bei der Behandlung des Thonerdelacks mit Säuren zu treffen, wo der Pupurinlack zersetzt und der der neuen Säure noch nicht zersetzt ist.

Dass unsere Substanz nicht identisch ist mit dem von Schützenberger und Schiffert beschriebenen Pseudopurpurin, dem orangenen Farbstoff und dem Purpuroxanthin, lässt sich leicht an folgenden Eigenschaften erkennen.

Schmelzpunkt 231°. Bei 232—233° zerfällt sie geradeauf in Kohlensäure und Purpuroxanthin. Erstere wurde durch die Kalkwasserreaction, letzteres durch den Schmelzpunkt 264° und sonstige Eigenschaften, wie z. B. Ueberführung in Purpurin, identificirt. Sie wird sofort rein und in nahezu theoretischer Menge erhalten.

Kochender, wasserhaltiger Alkohol löst sie leicht mit gelber Farbe. Beim Erkalten krystallisiren gewöhnlich gelbe, goldglänzende Nadeln, die beim Liegen an der Luft allmälig, bei 50° schnell Was- und ihren Glanz verlieren. Zuweilen, besonders aus concentrirten Lösungen krystallisiren lebhaft goldglänzende Blättchen, die wasserfrei sind, und auch beim Erhitzen ihren Glanz behalten.

In kochendem Eisessig leicht löslich. In kaltem schwer. Krystalle gewöhnlich die eben beschriebenen goldglänzenden Blättchen.

Bei sehr langsamem Krystallisiren erhält man regelmässig ausgebildete, gelbe, durchsichtige Tetraëder, die beim Trocknen opac werden.

Die Lösung in Eisessig zeigte eine grüne Fluorescenz.

In kochendem Wasser etwas löslicher als Purpurin, beim Erkalten krystallinisch ausfallend.

Löslich in Benzol, Chloroform und Aether, aus letzterem in gelben Nadeln krystallisirend.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunkelung im Blau.

Löslich in Kalilauge mit einer Farbe, die zwischen der des Purpurins und Purpuroxanthins steht. Absorptionserscheinungen zeigen nichts Charakteristisches. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge bildet sich Purpurin.

Löslich in Ammoniak mit derselben Farbe wie in Kalilauge.

In Natriumcarbonat mit gelber Farbe löslich.

Das Barytsalz ist carmoisinroth und unlöslich in Wasser.

Das Kalksalz ebenso.

In kochender Alaunlösung mit intensiv orangegelber Farbe löslich, beim Erkalten zum grossen Theil ausfallend. Keine Absorptionsbänder. Verdunkelung des Blau.

Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag, ganz unlöslich in Alkohol und überschüssigem Bleiacetat.

Concentrirte, kochende Eisenchloridlösung nimmt die Substanz mit rothbrauner Farbe auf, ebenso Eisenpernitrat.

Thonerdebeizen werden orangefarben, Eisenbeizen braun gefärbt, jedoch nur schwach; das Weiss wird nicht verändert. Beim Seifen verschwinden die Farben[1]).

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz lieferte folgende Werthe: I, II und III beziehen sich auf Präparate in verschiedenen Operationen gewonnen.

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
Kohlenstoff	62.98	62.90	63.01
Wasserstoff	2.98	3.16	3.16.

Diese Zahlen stimmen gut zu der Formel

$$C_{15}H_8O_6 = C_{14}H_7COOHO_4.$$

Sie verlangt:

	Theorie.
Kohlenstoff	63.38
Wasserstoff	2.82.

Die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ die des nächst höheren Homologen des Emodins, ist wegen der Differenz im Wasserstoff ausgeschlossen.

Sie verlangt:

Wasserstoff 3.56 pCt.

Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass sich unsere Säure aus einer solchen Verbindung durch Oxydation gebildet hat.

Gegen die Formel eines Tetraoxyanthrachinons spricht die Analyse entschieden,

$$C_{14}H_8O_6 \text{ verlangt } C = 61.76, H = 2.94,$$

sowie das Zerfallen in Kohlensäure und Purpuroxanthin, welches dem Verhalten aromatischer Säuren z. B. den Hydroxybenzoësäuren an die Seite zu stellen ist.

Wir wollen versuchen, die Purpuroxanthincarbonsäure synthetisch darzustellen, zunächst ausgehend von einem Bioxyanthrachinon. Vielleicht liefert das Alizarin eine ähnliche oder identische Carbonsäure.

Wir wählten den Namen Purpuroxanthincarbonsäure nur, um daran zu erinnern, dass der Körper beim Erhitzen in Kohlensäure und Purpuroxanthin zerfällt und verhehlen uns nicht, dass seine Con-

---

[1]) Vergleicht man diese Angaben mit denen die A. Rosenstiehl über das ε-Purpurin macht (Compt. rend. LXXXIII, 827), so findet man in fast allen Punkten eine merkwürdige Uebereinstimmung. Nur betreffs des Aussehens, er beschreibt das ε-Purpurin als ein Pulver, und des Schmelzpunktes, den er zu 180° angiebt, findet eine merkliche Abweichung statt.

stitution noch näher, z. B. durch Untersuchung der Acetylverbindung festgestellt werden muss. Bis jetzt fehlte uns dazu das Material; das zur Untersuchung dienende Purpurin lieferte uns nur circa 1 pCt. der Säure.

---

45. E. Schunck und H. Römer: Ueber den Nachweis geringer Mengen von Alizarin im Purpurin.

(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich kann man auf spectralanalytischem Wege äusserst geringe Mengen Alizarin und Purpurin nachweisen. Es wird der Reaction auch kein merklicher Abbruch gethan, wenn diese Körper stark verunreinigt sind; besonders ist dies beim Purpurin der Fall. Kommen beide Körper zusammen vor, so ist es leicht sehr kleine Mengen Purpurin neben viel Alizarin zu entdecken. Anders liegt die Sache, wenn das Umgekehrte der Fall ist, wenn also geringe Mengen Alizarin, z. B. 1 pCt. im Purpurin nachzuweisen sind. Hier lässt die optische Methode in Stich. Die Absorption der alkalischen Purpurinlösungen ist eine viel intensivere als die der entsprechenden Alizarinlösungen. Die der Ersteren geht bei gewisser Concentration bis zu dem Theil des Spectrums, wo die Bänder des Alizarins liegen. Verdünnt man nach und nach, so treten, wenn ein Gemisch von vielleicht 5 pCt. Alizarin und 95 pCt. Purpurin angewendet wurde, die Bänder der Ersteren noch auf, wenn auch undeutlich, bei einem geringen Alizaringehalt jedoch nicht mehr.

Die bekannten Trennungsmethoden des Alizarins vom Purpurin sind alle mehr oder weniger unscharf und geben, besonders wenn man mit kleinen Quantitäten operirt unbefriedigende Resultate. Erst durch darauf folgendes, oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ist es möglich, die eine Substanz frei von der anderen zu erhalten.

Wir müssen hier darauf aufmerksam machen, dass die Angabe von Schützenberger[1]), nach welcher eine kochende, gesättigte Lösung von Purpurin in Alaun beim Erkalten Nichts abscheidet, eine irrthümliche ist. Die Thonerdeverbindung des Purpurins scheidet sich fast vollständig aus, das Filtrat ist farblos und zeigt nur eben noch die characteristischen Absorptionsbänder des Purpurins. Alizarin hat dieselbe Eigenschaft, doch ist es in Alaun bei Weitem nicht so löslich als das Purpurin.

Das verschiedene Verhalten, welches Alizarin und Purpurin zeigen, wenn man ihre Lösungen in Alkali der Luft aussetzt, giebt uns ein Mittel an die Hand, die geringsten Mengen Alizarin neben gewissen Mengen Purpurin nachzuweisen.

---

[1]) Schützenberger, Matières color. II, 128.

Wir lösten etwa 1 Gramm eines Gemenges von 99 pCt. Purpurin sind 1 pCt. Alizarin in Natronlauge und setzten diese Lösung so lange der Luft aus, bis sie fast farblos geworden und die Bänder des Purpurins auf erneuten Zusatz von Alkali nicht mehr zu sehen waren. Das Purpurin wird hierbei zerstört, das Alizarin wird aus seiner Natronverbindung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, durch Aether aufgenommen, und kann dann leicht durch sein Spectrum identificirt werden, welches durch die Zersetzungsprodukte des Purpurins nicht im Mindesten beeinflusst wird. Auch mit 5 Milligramm des oben erwähnten Gemenges, im welchen also 0.00005 Gr. Alizarin enthalten sind, gelingt der Nachweis.

---

46. J. Piccard: Ueber Chrysin, Tectochrysin und höhere Homologe.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Neben einem Hauptfarbstoffe, dem Chrysin, welches zu 2—3 pro mille in den gelben Pappelknospen enthalten ist, habe ich früher einen zweiten ausgezeichnet krystallisirenden Stoff nachgewiesen und denselben wegen seiner leichteren Schmelzbarkeit vorläufig Tectochrysin genannt. Obschon nur in sehr geringer Menge vorkommend, war es möglich mit den wenigen Grammen, die aus ebenso vielen Centnern Knospen gewonnen wurden, die Zusammensetzung des reinen Stoffes und eines Bromderivates, seine Krystallform, sowie seine wichtigsten chemischen Eigenschaften festzustellen. Danach erschien er als nächsthöheres Homolog des Chrysins. (Diese Berichte VI, S. 884, S, 890, S. 1160; VII, S. 888, S. 1485).

Nachdem ich wiederum in den Besitz einer neuen Portion Chrysin gekommen war, lag der Gedanke nahe, aus demselben durch Methylirung Tectochrysin künstlich zu erzeugen. Der Versuch gelang vollkommen, so dass ich heute im Stande bin meine früheren Angaben wesentlich zu ergänzen.

Eine glatte Reaction mit Jodäthyl in methylalkoholischer Kalilösung scheiterte anfangs an der Absicht, durch Anwendung eines Ueberschusses dieser Reagentien, das Chrysin so vollständig als möglich zu methyliren. Das Tectochrysin nämlich, welches in wässriger Suspension der Einwirkung der Alkalien so hartnäckig widersteht, wird, wie es scheint, in alkoholischer Lösung viel rascher angegriffen und in dem Masse wie es gebildet wird, weiter zerlegt. Dasselbe wiederholte sich bei den Aethyl- und Amylderivaten.

Ausserordentlich glatt hingegen und ohne Nebenprodukte verläuft die Reaction schon am Rückflusskühler, wenn man von Kalihydrat etwas weniger als die theoretisch erforderliche Menge anwendet.

Dieses setzt natürlich voraus, dass man im Stande ist, das unveränderte Chrysin von den genannten Derivaten sicher zu trennen. Ein solches ausgezeichnetes Mittel liefert das Chloroform, in welchem das Chrysin so gut wie absolut ungelöst zurückbleibt, während die anderen genannten Körper darin förmlich zergehen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem die Löslichkeitsverhältnisse umgekehrt sind, werden sie leicht gereinigt.

Methylchrysin. Durchsichtige, schwefelgelbe, dicke, ausgebildete Krystalle des klinorhombischen Systems, an welchen früher 12 Flächen gemessen worden waren. Am natürlichen Tectochrysin hatte ich nach verschiedener Ausbildung gewisser Flächen drei Typen unterschieden, am künstlichen Produkt trat in Folge übermässiger Ausdehnung der hinteren Hemipyramide zu einer prismatischen Gestalt noch ein vierter Typus auf, den ich ohne die Uebereinstimmung der Kantenwinkel schwerlich auf die anderen hätte zurückführen können:

	künstl. Methylchrysin:	nat. Tectochrysin:
$\frac{P'}{2} : \frac{P'}{2}$	123°,22'	123°,24'
$\frac{P'}{2} : OP$	93°,15'	93°,10'
Schmelzpunkt	164° C.	163° C.

In Bezug auf die Elementarzusammensetzung des Tectochrysins und seines Bibromsubstitutionsproduktes, verweise ich auf die früheren Mittheilungen.

Aethylchrysin. Gewöhnlich in langen, seideglänzenden, dünnen Nadeln, seltener unter nicht näher fest gestellten Bedingungen, auch in dicken Krystallen. Schmelzpunkt 146°.

Amylchrysin. Auf dieselbe Weise aus Gährungsamylalkohol erhalten, ebenfalls in dünnen Nadeln. Schmelzpunkt 125°.

	Berechnet nach $C_{15}H_9(C_5H_{11})O_4$.	Gefunden.
C	74.07	73.93
H	6.17	6.18
O	19.76	(19.89).

Das Bibromsubstitutionsprodukt wurde in schönen Nadeln erhalten durch dreimaliges Eindampfen von Amylchrysin und Brom in Chloroformlösung und Umkrystallisiren nach Zusatz von Alkohol.

	$C_{15}H_7Br_2(C_5H_{11})O_4$.	Gefunden nach Carius.
Br	33.20	33.21 pCt.

Auf die Bedeutung dieser zwei letzteren Analysen für das Chrysin selbst, werde ich bald zurückkommen.

Benzylchrysin konnte wegen der eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnisse nicht rein isolirt werden.

Die drei erstgenannten Derivate sind in Alkohol wenig, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Chloroform ausserordentlich leicht

östlich, wodurch sie sich vom ursprünglichen Chrysin vollkommen unterscheiden.

Auffallend ist die regelmässige Abnahme ihrer Schmelzpunkte: Chrysin 275°, Methylchrysin 163°, Aethylchrysin 145°, Amylchrysin 125°. Bei allen liegt der Erstarrungspunkt ziemlich weit unterhalb des Schmelzpunktes.

Mit ihrer Constitution in naher Beziehung steht offenbar ihr Verhalten gegen wässrige Alkalien. Während Chrysin sich sofort mit hochgelber Farbe darin auflöst und bei fortgesetztem Kochen ohne Schwierigkeit und glatt in Phloroglucin, Essigsäure, Benzoësäure und Methylphenylketon zerfällt, werden seine Alkylderivate als solche gar nicht aufgelöst und sehr langsam angegriffen. Sie zeigen nicht die geringste Spur eines sauren Charakters mehr. Von 0.7 Grm. Tectochrysin blieben nach 24 Stunden ununterbrochenen Kochens mit 5 Grm. KOH in concentrirter Lösung, volle 0.3 Grm. unangegriffen zurück.

Aus diesen Eigenschaften geht unzweideutig hervor, dass wir im Chrysin eine phenol-, im Tectochrysin und seinen höheren Homologen dagegen ester-artige Verbindungen vor uns haben. Der Umstand, dass der Eintritt eines einzigen Methyl, resp. Aethyl, Amyl genügt, um die Löslichkeit des Chrysins in wässrigen Alkalien vollständig aufzuheben, beweist das Letzteres ein einziges Hydroxyl enthält. Es erklärt sich ferner aus der ersterartigen Natur des Tectochrysins, warum bei unvollständiger Verseifung (diese Berichte VII, S. 891), wohl Essigsäure, Benzoësäure (und Methylphenylketon) — indem diese sauren Atomgruppen zuerst austreten müssen — aber kein Phloroglucin nachgewiesen werden konnten. Statt dessen erhielt ich bei der oben citirten unvollständigen Verseifung einen anderen krystallinischen Stoff, welcher wahrscheinlich, als intermediäres Zersetzungsprodukt einen Monomethylester des Phloroglucins $C_6H_3(OH)_2O . CH_3$ darstellt, und nicht eine orcinartige Verbindung $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ wie ich damals vermuthete. Die geringe Ausbeute erlaubte nicht eine Verbrennung vorzunehmen.

Es wäre nicht ohne Interesse das Verhalten anderer Körper, bei gradueller Verseifung vor und nach ihrer Methylirung zu untersuchen, welche wie das Chrysin, Phloroglucin in glatter Weise liefern; (z. B. das Hesperetin von Ed. Hoffmann; diese Berichte IX, S. 687). Vielleicht würde sich unter Umständen dieser indirecte Weg zur Gewinnung von Phloroglucinestern besser eignen als der directe.

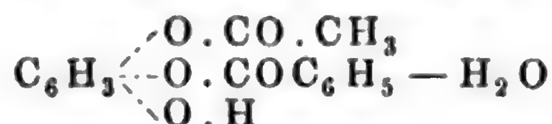
Es sei mir zum Schluss gestattet meine früheren Angaben über das Molekulargewicht und die Constitution des Chrysins zu ergänzen.

Die zwei einzigen Formeln, welche nach den Analysen der Chlor-, Brom-, Jod- und Nitroderivate noch möglich waren, enthalten C_{15} mit 2 Halogenen oder C_{22} mit 3 Halogenen. Die procentische Zusammensetzung, das Mengenverhältniss der Verseifungs-

produkte, und die Analyse des Tectochrysins machten von Anfang an die erste Formel wahrscheinlicher. Was das letztere Motiv betrifft, so ist dasselbe nicht gerade sehr stichhaltig; indem der Eintritt eines einzigen Methyls C_1 in eine so hochatomige Verbindung, einen zu geringen Einfluss auf die procentische Zusammensetzung ausüben muss, um für C_{15} merklich fühlbarer als für C_{22} zu sein. Ganz anders verhält es sich beim Eintritt des Amyls mit C_5. Dieses ist auch der Grund warum ich gerade diese Derivate besonders sorgfältig analysirt habe: die Formel C_{15+5} erforderlich 74.07 pCt. C; C_{22+5} hingegen bloss 72.64; gefunden 73,93 pCt., ebenso erfordert die erste Voraussetzung 33.20 pCt. Brom; die zweite 35.14; gefunden 33.21 pCt.

Einen noch directeren Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Molekulargrösse liefert eine Metallverbindung. Die Kalium-, Barium- und Calciumsalze sind zum Theil schön krystallisirt, aber wegen ihrer Veränderlichkeit an der Luft zur Reindarstellung nicht geeignet; bei ihrer Analyse hatte ich früher sehr abweichende Resultate erhalten. Man kann jedoch das auf Natrium bezogene Verbindungsgewicht des Chrysins, ohne den Körper selbst zu isoliren, auf folgende einfache Weise bestimmen. Auf der einen Seite wird Chrysin durch Fällung aus einer alkalischen Lösung mit einer Säure in höchst fein vertheiltem Zustande ausgeschieden, gewaschen, getrocknet und gewogen; auf der anderen Seite wird aus Natrium und ausgekochtem Wasser eine reine CO_2 freie Natronlauge bereitet und mit Normalsäure titrirt. Von dieser Lauge lässt man aus einer Bürette so viel zufliessen, dass nach tüchtigem Schütteln und einigem Erwärmen noch etwas Chrysin ungelöst bleibt. Dieser Rückstand wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, und aus dessen Gewicht auf die Menge des aufgelösten Chrysins geschlossen. Wie zu erwarten bleibt ein kleiner Ueberschuss Natron ohne Wirkung: gefundenes Molekulargewicht des Chrysins = 242; die Formel $C_{15}H_9O_3 . OH$ erfordert 254; während die Formel $C_{22}H_{15}O_5 . OH$ 376 erfordert hätte. Dadurch ist, wie mir scheint, jeder Zweifel beseitigt.

Was endlich die Constitution des Chrysins betrifft, so ist ausser der Existenz eines einzigen Hydroxyls auf 15 Atome Kohlenstoff, und der Zersetzbarkeit in Phloroglucin, Essigsäure und Benzoësäure (mit etwas Methylphenylketon) zu ungefähr gleichen Molekülen nichts Positives erwiesen. So viel steht fest, dass, wenn man die früher von mir als einfachsten Ausdruck der Thatsachen vorgeschlagene Formel:



$$C_6H_3 \begin{cases} O.CO.CH_3 \\ O.COC_6H_5 \\ O.H \end{cases} - H_2O$$

beibehalten will, das abzuziehende Wasser jedenfalls nicht auf Kosten des Hydroxyls herausgenommen werden darf. Die Entstehung von

Methylphenylketon beim Kochen mit Kali scheint mir ein Wink zu sein für die Existenz einer intimeren Bindung der beiden Säureradicale Acetyl und Benzoyl.

Basel, Universitätslaboratorium, Januar 1877.

---

47. J. Piccard: Ein Vorlesungsversuch über die Synthese des Wassers.

(Eingegangen am 1. Februar.)

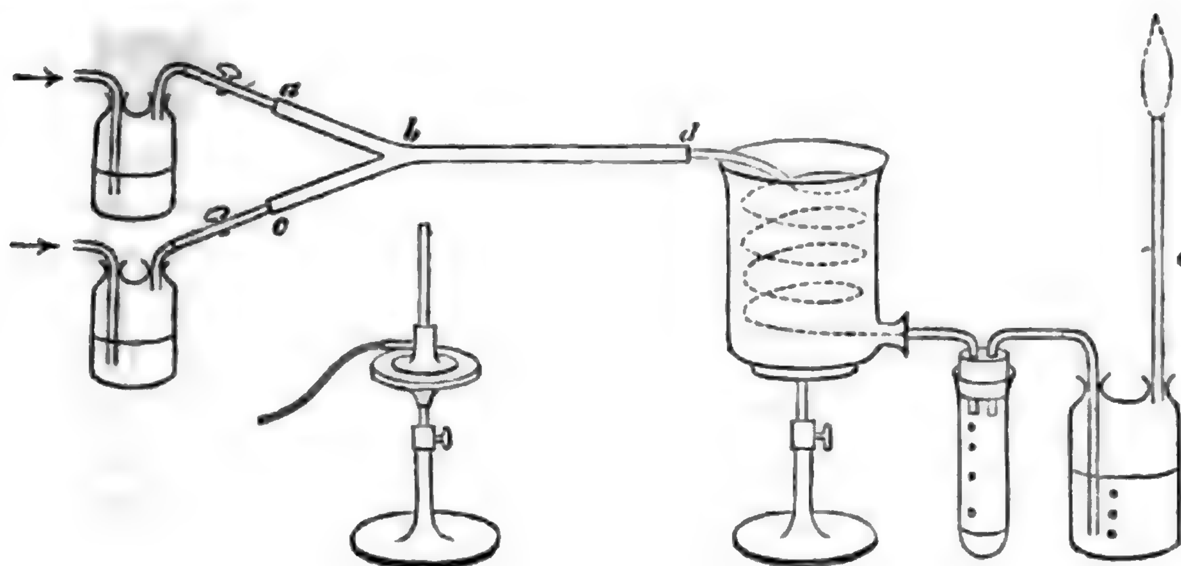
Von den zahlreichen Vorlesungsversuchen, welche die Zusammensetzung des Wassers durch Synthese zu demonstriren bestimmt sind, dürfte folgender, in Bezug auf Glanz und Anschaulichkeit, nicht leicht von einem anderen übertroffen werden.

Aus ihren respectiven Behältern, welche mit weitem und leicht regulirbaren Hähnen versehen sein müssen, treten die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff, jedes ein kleines Woulff'sches Fläschchen passirend (durch Wasser, wenn man bloss die Stärke des Stromes zu beurtheilen im Stande sein will; durch Schwefelsäure, wenn man zu gleicher Zeit die Gase trocknen will), in den eigentlichen Verbindungsraum. Derselbe besteht aus einer 40 Centm. langen, 8 — 10 Millim. weiten, im ersten Drittel ihrer Länge gabelförmig getheilten Platinröhre *a b c d*. Von da gehen die Gase durch einen Kühlapparat, durch ein Sammelgefäss für das gebildete Wasser, durch eine dritte Woulff'sche Flasche und endlich durch eine Brennerspitze aus Platin oder sehr schwerschmelzbarem Glas aus dem Apparat heraus.

Zunächst lasse man den Wasserstoff allein durchströmen und zünde ihn am Austritt an. Nachdem Jedermann an der Grösse der Flamme und am Sprudeln der Gasblasen in einer der ersten und in der letzten Woulff'schen Flasche sich über die Stärke des Stromes eine Vorstellung gemacht hat, erhitzt man mit einer Gaslampe die Gabelungsstelle *b*, lässt Sauerstoff langsam hinzutreten und entfernt schliesslich die Gaslampe.

Von allen Zuschauern können gleichzeitig vier Erscheinungen beobachtet werden: 1. Das tumultuarische Sprudeln, welches sich in den beiden ersten Waschflaschen fortsetzt, nimmt in der dritten ab und hört bei genauer Regulirung des Sauerstoffzuflusses fast gänzlich auf. 2. Ebenso nimmt die Wasserstoffflamme ab, und erlischt bald von selbst. 3. Aus dem Kühlrohr tröpfelt ununterbrochen Wasser in das Sammelglas, so dass man es nach wenigen Minuten herumgeben und durch ein anderes ersetzen kann. 4. Die Platinröhre geräth an der Gabelungsstelle in ein intensives Weissglühen, obschon die Gaslampe entfernt ist, wodurch bei Abendvorlesungen der ganze Saal beleuchtet wird.

Abgesehen von dem glänzenden Lichteffect, ist dieses Experiment deshalb so einleuchtend, weil man vor diesem symmetrischen Apparat, in welchen beide Gase unter gleichen Bedingungen (Winkel, Temperatur etc.) gleichzeitig eintreten, vor dieser zwar undurchsichtigen aber durch den geheimnissvollen Act, welcher in ihrem Innern vor sich geht, ins lebhafte Selbstglühen gerathenen Platinröhre deutlich den Eindruck erhält, dass die Verbrennung auf einer *gleichzeitigen* Verbindung beruht, an welcher beide Componenten den *gleichen Antheil* nehmen.



Dieses Experiment bildet für den Unterricht das nothwendige Complement der beiden gewöhnlichen Versuche: Verbrennung von Wasserstoff in einer Sauerstoffatmosphäre (oder mit CuO) und umgekehrte Verbrennung von Sauerstoff in einer Wasserstoffatmosphäre.

Bei Anwendung von Barytwasser in der letzten Waschflasche könnte man mit Hülfe desselben Apparates zeigen, dass Leuchtgas aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht.

Weil das Platinloth an der Verbrennungsstelle durch die hohe Temperatur leidet, ist es zweckmässig, die Platinröhre an dieser Stelle durch eine inwendig angebrachte muffelartige Verdickung etwas zu verstärken. — Die ganze Röhre wiegt circa 80 Gr. und kostet etwa ebenso viel Mark. — Auch ist es gut, ein recht weites Schlangenrohr anzuwenden, damit es nicht durch Wassertropfen stossweise verstopft wird. Um ein Zurückschlagen der Wasserstoffflamme zu verhüten, kann man einige Kupferdrähte in die Röhre *e* einschieben.

Universitätslaboratorium *Basel*, Januar 1877.

48. J. Piccard und A. Humbert: Ueber eine Resorcintrisulfosäure.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Wenn man die feste krystallisirte Resorcindisulfosäure, über welche wir früher berichtet haben (diese Ber. IX, S. 1479), in zugeschmolzener Glasröhre mit rauchender Schwefelsäure einige Stunden über 200° erhitzt, so löst sie sich auf, und scheidet sich beim Erkalten nicht mehr wieder aus, sie hat sich in eine Trisulfosäure verwandelt, die höchste wie es scheint, welche sich direct zu bilden im Stande ist.

Zur Isolirung derselben darf ebensowenig und noch weniger als bei der Vorigen, Bariumcarbonat angewandt werden, weil ihr Barytsalz nicht nur in Wasser, sondern sogar in Salzsäure fast ebenso unlöslich ist, als Bariumsulfat. Wollte man Kreide oder Bleiweiss nehmen, jedoch die Reaction sauer lassen, so würde unser Körper wahrscheinlich in Lösung bleiben, mit ihm aber auch etwaige unangegriffen gebliebene Disulfosäure, so dass man für völlige Abwesenheit dieser Verbindung keine sichere Garantie hätte. Nimmt man endlich Kalkmilch, so ist letzterer Zweck zwar erreicht, indem die Trisulfosäure ein ganz unlösliches basisches Salz bildet, aber eben aus diesem Grunde bleibt es beim Gyps zurück.

Der Sicherheit wegen schlugen wir diesen letzteren ungewöhnlichen Weg ein, und suchten die neue Verbindung nicht im Filtrat, sondern im Pressrückstand auf. Zu diesem Behufe wurde der zertheilte Kuchen mit Salzsäure ausgekocht, vom übrig bleibenden Gyps abgegossen, und zur Entfernung aller Sulfate mit einem grossen Ueberschuss Chlorbarium ausgefällt. Das starksaure Filtrat, in welchem das trifulsosaure Barium eine Zeit lang in Lösung bleibt, (ist es einmal krystallinisch ausgeschieden oder gar getrocknet, so löst es sich in Salzsäure nicht mehr wieder auf) wurde mit so viel Ammoniak versetzt, dass bei saurer Reaction ein partieller Niederschlag entsteht (darin Farbstoffe, Eisenoxyd, Thonerde des angewandten Kalkes) und nun rasch filtrirt. Nach wenigen Stunden beginnt inmitten der klaren sauren Flüssigkeit eine blendend weisse, krystallinische Ausscheidung, welche sich während 2 bis 3 Tagen fortwährend vermehrt, indem sie wie Reif auf den Boden des Gefässes niederfällt. Beim Erwärmen der Flüssigkeit scheidet sich noch eine neue, jedoch weniger reine Portion ab.

Das schneeweisse, sandige, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Pulver wurde zur Vorsicht noch mit verdünnter Salzsäure erwärmt, mit Wasser ausgewaschen und nach einigem Stehen auf dem Wasserbad in etwas mehr als lufttrocknem Zustande analysirt:

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	12.33	12.95
H_3	0.51	—
O_{11}	30.14	—
S_3	16.44	16.39
Ba 1.5	35.19	35.20
aq. 1.75	5.39	—

Zwar scheint obige für C gefundene Zahl etwas zu hoch, aber ein blinder Versuch mit demselben chromsauren Blei, das hier zur Verbrennung verwendet wurde, hatte einen annähernd gleichen Ueberschuss ergeben. Man hat es hier somit mit einem vollkommen characterisirten neutralen resorcintrisulfosaurem Barium zu thun:

$$H(OH)_2C_6 : (SO_2 . O . Ba . O . SO_2)_3 : C_6(OH)_2H.$$

Die freie Säure, welchem sich aus diesem Salz durch Digestion mit Schwefelsäure, oder aus dem weiter unten zu beschreibenden Bleisalz mit Schwefelwasserstoff erhalten lässt, scheint zu löslich zu sein, um leicht zu krystallisiren. Wichtiger ist die Kenntniss ihrer übrigen Verbindungen, zu welchen man auf folgende Weise gelangen kann.

Das leicht lösliche Ammoniumsalz entsteht durch Digestion des Bariumsalzes mit Ammoniumcarbonat bei 100° in zugeschmolzener Röhre. Bei wiederholtem Eindampfen der so erhaltenen Lösung scheint das zuerst entstandene basische Salz etwas Ammoniak zu verlieren und sich in das neutrale zu verwandeln.

Mit Eisenchlorid gibt es eine intensiv rothviolette, sehr beständige Färbung.

Mit Chlorbarium gibt es, in der Kälte zuweilen erst nach einiger Zeit, aber sogleich beim Erwärmen, auch bei Gegenwart von freier Essigsäure einen krystallinischen Niederschlag des oben beschriebenen Bariumsalzes, welches sich — wenn es einmal ausgeschieden ist — in Salzsäure nicht mehr vollständig wieder auflösen lässt.

Das Bleisalz entsteht in derselben Weise, in Form von schweren, mit blossen Augen sichtbare Kryställchen, welche aber in Essigsäure wieder löslich sind.

Das Calciumsalz, ebenfalls krystallinisch und in Essigsäure löslich, scheidet sich nur aus schwach alkalischer Lösung ab.

Die Löslichkeit beider letzten Salze liesse sich vielleicht zu einer zweckmässigen Abkürzung des Gewinnungsverfahren verwenden, wenn man von der Möglichkeit einer Verunreinigung mit Disulfosäure absehen wollte.

Basel, Universitätslaboratorium, Januar 1877.

49. S. Gabriel: Ueber Disulfocyanbenzol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCX.)
(Vorgetragen in der Sitzung vom 29. Januar vom Verfasser.)

Dass man zu den mit den Senfölen isomeren Schwefelcyanwasserstoffsäureäthern durch Einwirkenlassen von Chlorcyan auf ein Metallsalz des betreffenden Mercaptans gelangen kann, hat Billeter[1]) gezeigt. Es war die Frage, ob sich auf ähnliche Weise die Umsetzung eines mehrbasischen Mercaptans z. B. eines Benzoldisulfhydrats $C_6H_4(HS)_2$ werde erreichen lassen. Der folgende Versuch bejaht dies.

Digerirt man das Bleisalz des Benzoldisulfhydrats [Thioresorcin vom Smp. 27°, es ist die Metaverbindung, cfr. diese Ber. VIII, 1477 und IX, 584] mit dem doppelten Molekül Jodcyan in alkoholischer Lösung, so erfolgt bei 100° in einigen Stunden eine völlige Umsetzung, indem sich Jodblei abscheidet; der Alkohol enthält einen neuen Körper, das

Disulfocyanbenzol (meta)

gelöst, welches durch Ausfällen mit Wasser und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol völlig rein erhalten wird, wie beifolgende Analysen ergeben:

			I.	II.	III.
C_8	96	50.00	49.94	—	—
H_4	4	2.08	2.40	—	—
N_2	28	14.59	—	14.85	—
S_2	64	33.33	—	—	33.19
	192	100.00			

Die Verbindung stellt farblose, glasglänzende Nadeln dar, welche bei 54° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Aether, Nitrobenzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwerer in kaltem Alkohol. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung gelöst und kann durch Wasser wieder ausgeschieden werden; heisse Schwefelsäure zerlegt sie unter Gasentwicklung (Geruch nach Cyansäure) und Abscheidung weisser Flocken. Salpeterschwefelsäure bildet aus ihr das

Nitrodisulfocyanbenzol,

welches bei 150 — 150° 5 schmilzt. Aus siedendem Alkohol krystallisirt dieses in Gestalt kurzer, gelber Nadeln mit schiefer Endfläche. Es ist kaum löslich in kaltem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, besser in heissem Alkohol oder Eisessig, leicht in heissem Nitrobenzol; aus letzterem durch Alkohol wieder abscheidbar.

Die Analyse des Körpers ergab

27.22 pCt. S. Ber. 27.00 pCt. S.

[1]) Diese Ber. VII, 1753 und VIII, 462 etc.

50. S. Gabriel: Ueber Orthothioameisensäureäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXI.)

(Vorgetr. in der Sitzung vom 29. Jan. vom Verf.)

Die Entdeckung Reimer's [1]), dass Chloroform auf Alkaliphenolat unter Ersetzung eines Phenylwasserstoffatoms durch Formyl einwirkt, brachte mich auf den Gedanken zu versuchen, ob sich die Reaction in gleicher Weise mit dem Phenylmercaptan vollziehen werde [2]), das heisst, ob ein einfach geschwefelter Salicylaldehyd entstehen werde. Die Reaction verläuft indess in ganz anderer Weise.

Wird eine wässrige Lösung von Natriumphenylmercaptid mit der molekularen Menge Chloroform am Rückflusskühler erhitzt, so ist nach einigen Stunden in der wässrigen Schicht neben überschüssigem Alkali nur Chlornatrium enthalten: Salzsäurezusatz bringt nicht mehr eine Fällung von Phenylmercaptan hervor. Am Boden des Kolbens befindet sich mit überschüssigem Chloroform gemischt ein braungelbes Oel, welches mit Aether ausgeschüttelt, abgehoben und filtrirt, nach dem Verdunsten des Aethers sich in eine zähe, bald teigig krystallinisch erstarrende Masse verwandelt. Man löst sie in siedendem Alkohol unter Zuhülfenahme von wenig Benzol; wiederholtes Kochen mit Thierkohle entfernt die Harze, und man erhält, wenn die farblose Lösung der Winterkälte ausgesetzt wird oder langsam verdunstet, wohl ausgebildete, weisse Krystalle in Gestalt kurzer, dicker Prismen von rhomboëderartigem Habitus.

Sie zeigen den Schmp. 39.5°, sind löslich in Aether, Benzol, Nitrobenzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Die Analysen ergaben den Körper als

Orthothioameisensäurephenyläther $CH(C_6H_5S)_3$.

			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{19}	228	67,06	66.86	67.27	66.68	66.78	—	—
H_{16}	16	4.71	4.74	4.73	4.78	4.89	—	—
S_3	96	28.23	—	—	—	—	28.31	28.66
	340	100.00						

Der Aether wird durch Natronlauge selbst durch Digestion bei 120° nicht zerlegt; auch rauchende Salzsäure greift ihn beim Kochen nicht an, aber im geschlossenen Rohr zerlegt er sich dadurch bei 100° in Phenylmercaptan und Ameisensäure nach folgender Gleichung:

$$CH(SC_6H_5)_3 + 2H_2O = CH_2O_2 + 3C_6H_5(SH).$$

Durch Oxydationsmittel wie Chromsäure, Salpetersäure und Permanganat ebenso durch Brom erhält man Phenyldisulfid $(C_6H_5S)_2$. (Schmp. 61°).

---

[1]) Diese Berichte IX. 423.

[2]) Die HH. Reimer und Tiemann, bei denen ich alsbald anfragte, überliessen mir freundschaftlichst den Versuch.

Es ist also die Reaction, die der Bildung des Körpers zu Grunde liegt, dieselbe, welche Kay und Williamson[1]) sowie Bassett[2]) zur Gewinnung des dreibasischen (Ortho)Ameisensäureäthyläthers benutzten; sie liessen Natriumalkoholat fertig oder im status nascendi auf Chloroform wirken.

Es war nun zu erwarten, dass auch die Bildung von geschwefeltem vierbasischem Kohlensäurephenyläther sich werde erreichen lassen nach Maassgabe der Versuche von Bassett[3]), welcher Orthokohlensäureäthyläther aus Chlorpikrin (Vierfachchlorkohlenstoff war nicht reactionsfähig genug), absolutem Alkohol und Natrium darstellen lehrte. Allein Phenylmercaptan zeigt die gehoffte Uebereinstimmung nicht: mit Chlorpikrin gemischt wird es durch Natrium unter Feuererscheinung und Verkohlung, durch trockenes oder gelöstes Natriumhydroxyd unter Bildung von Phenylbisulfid $(C_6H_5S)_2$ und Auftreten ammoniakalischer Dämpfe zersetzt; das leicht Wasserstoff abgebende Mercaptan scheint somit die Nitrogruppe des Chlorpikrins zu reduciren. Vierfachchlorkohlenstoff bildete mit wässrigem Natriumphenylmercaptan ein wenig eines dicken Oeles, welches ebenfalls Phenylbisulfid enthielt.

Ueber die Bereitungsweise des Orthothioameisensäureäthyläthers ist wenig hinzuzufügen. Angestrebt wurde dieser Körper schon von A. Oppenheim und Jackson[4]) durch Einwirkung von Jodoform auf Bromquecksilbermercaptid, wobei indess eine molekulare Verbindung der angewandten Körper entstand. Man erhält den Aether leicht in der oben angegebenen Weise aus Natriummercaptid und überschüssigem Chloroform: allein selbst nach 12 stündiger Digestion bleibt ein kleiner Theil des in Wasser gelösten Mercaptansalzes unzersetzt, so dass Salzsäure eine geringe Abscheidung von Mercaptan hervorruft. Das am Boden befindliche Oel wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, zur völligen Entfernung des überschüssigen Chloroforms bis auf 150° erhitzt, mit Wasserdampf übergetrieben und über Chlorcalcium getrocknet. Man erhält so

Orthothioameisensäureäthyläther $CH(C_2H_5S)_3$.

Beleg dafür sind folgende Analysen:

			I.	II.	III.
C_7	84	42.86	43.14	—	—
H_{16}	16	8.16	8.16	—	—
S_3	96	48.98	—	48.53	48.45
	196	100.00.			

[1]) Lond. Roy. Soc. Proc. 7, 135.
[2]) Chem. news. 7, 158.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 132, 54.
[4]) Diese Ber. VIII, 1032.

Der Aether stellt ein leicht bewegliches, hellgelbes Liquidum dar von langanhaltendem, widerlichem Knoblauchsgeruch; durch fractionirte Destillation lässt sich der Körper nicht weiter reinigen; die Hauptmenge geht zwar zwischen 200—240° über, doch trübt sie sich beim Stehen, die letzten Antheile zwischen 240—265° sind in Folge partieller Zersetzung tiefgelb gefärbt, während im Siedekolben ein kohliger Rückstand hinterbleibt.

Mit rauchender Salzsäure zerfällt der Aether in Aethylmercaptan und Ameisensäure.

Ich gedenke die Herstellung von geschwefeltem Orthokohlensäureäthyläther zu versuchen.

51. Ernst Schmidt: Zur Kenntniss der Bildung des Allylsenföls.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Die Untersuchungen von G. Gerlich[1]) zeigen, dass bei Einwirkung von Bromallyl auf Schwefelcyankalium, sobald dieselbe sich bei einer Temperatur von 0° vollzieht, nur Rhodanallyl und kein Senföl gebildet wird, dass dagegen letztere Verbindung sich sofort durch den Geruch bemerkbar macht, sobald die Flüssigkeit erwärmt wird. Es ist somit also der Nachweis geliefert, dass bei der künstlichen Darstellung des Allylsenföls zuerst das isomere Rhodanallyl gebildet wird und dieses erst durch die Anwendung von Wärme sich zu dem eigentlichen Senföle umlagert.

Es schien mir nicht ohne Interesse, die Verhältnisse zu studiren, unter denen sich jener Körper aus der in dem schwarzen Senfsamen vorhandenen Myronsäure bildet resp. zu ermitteln, ob der Körper $\left.\begin{matrix}C_3 H_5\\ C N S\end{matrix}\right\}$, welcher nach den wichtigen Untersuchungen von Will und Koerner[2]) sich nach der Gleichung

$$C_{10} H_{18} N K S_2 O_{10} = C_6 H_{12} O_6 + C_3 H_5 N C S + K H S O_4$$

durch die fermentartige Wirkung des Myrosins bildet, als reines Allylsenföl zu charakterisiren ist, oder ob auch hier bei niederer Temperatur der Bildung desselben die des isomeren Rhodanallyls vorhergeht, oder ob eventuell beide Körper gleichzeitig auftreten.

Ich habe diese Fragen durch Behandlung reinen myronsauren Kalis, dargestellt nach den Angaben von Will und Koerner, bei einer Temperatur von 0° mit Myrosinlösung (filtrirtem Auszug von weissem Senf) zu entscheiden gesucht. Wurden beide Körper in verdünnten

[1]) Diese Berichte VIII, 650.
[2]) Annalen der Chemie 125, 260.

wässerigen Lösungen gemischt, oder gepulverter schwarzer Senf mit Eiswasser zum Brei angerührt, so trat nach kurzer Zeit der intensive Geruch nach Senföl auf, es war somit documentirt, dass also auch bei 0° die Zerlegung der Myronsäure sich unter Bildung von Allylsenföl vollzieht.

Es zeigte sich jedoch bei einer weiteren Untersuchung, dass das so gebildete und durch Ausschütteln mit Aether aus der wässerigen Lösung erhaltene Senföl kleine Quantitäten des isomeren Rhodanallyls beigemengt enthält. Wurde nämlich der nach dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Senföllösung bleibende Rückstand zunächst in der Kälte, dann unter Anwendung von Wärme mit alkoholischer Kalilösung behandelt, so gab die Flüssigkeit nach dem Eindampfen und Ansäuern intensive Rhodanreaction auf Zusatz von Eisenchlorid. Da das Allylsenföl unter diesen Verhältnissen eine derartige Reaction bekanntlich nicht liefert, so war somit gezeigt, dass bei der Zerlegung der Myronsäure bei niederer Temperatur gleichzeitig Senföl und das ihm isomere Rhodanallyl auftreten.

Ob nun bei einer noch unter 0° liegenden Temperatur gleichzeitig auch beide Körper entstehen, oder nur Rhodanallyl — vorausgesetzt, dass das Myrosin hier noch seine fermentartige Wirkung ausübt — habe ich vorläufig nicht entscheiden können. Es scheint mir jedoch das letztere zweifelhaft, da nach den Angaben von Gerlich bei 0° noch keine Umlagerung des Rhodanallyls eintritt, somit also das durch Zerfallen der Myronsäure bei jener Temperatur gebildete Senföl wohl nicht erst als ein Umwandlungsprodukt des zunächst entstandenen isomeren Rhodanallyls zu betrachten ist.

---

52. Ernst Schmidt: Ueber einige Bestandtheile der Cubeben.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Vor längerer Zeit habe ich mich mit einer Untersuchung der Bestandtheile der Cubeben beschäftigt, deren Resultate im Auszuge sich im Archiv der Pharmacie B. 191, S. 1 vorfinden. Unter diesen habe ich auch das Cubebenstereopten, eine campherartige Verbindung, welche sich aus altem ätherischem Oel abscheidet, näher untersucht, und ihm, gestützt auf mehrere Analysen, die Formel $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24} + H_2O$ zuertheilt, dasselbe also so als ein Hydrat des Cubebenöls characterisirt.

Obschon meine damaligen Angaben von Schaer und Wyss[1]) später vollkommen bestätigt worden sind, so scheint es doch, als ob noch nicht alle Zweifel über die Natur jenes Körpers geschwunden

[1]) Archiv d. Pharm. B. 206, S. 316.

sind, wenigstens glauben Jobst und Hesse[1]) bei Besprechung einer Anzahl von Verbindungen, welche dann von ihnen aus der Ditarinde isolirten Echicerin isomer sind, auch in dem Cubebencampher einen derartigen Körper zu erkennen und ertheilen ihm so die Formel $C_{15}H_{24}O$, welche die eines Oxydationsproduktes des Cubebenöls sein würde.

Um diesen Zweifeln zu begegnen habe ich diesen Körper, den ich in letzterer Zeit in grösseren Mengen unter den Händen hatte, einer erneuten Untersuchung unterworfen und kann nur meine früheren Angaben, auch in Betreff des Schmelzpunktes bestätigen. Letzterer wurde von Schaer und Wyss bei 67° gefunden, nach meinen Angaben bei 65°.

Die mehrfach von meinem Materiale, welches ebenso rein war, wie das zu meinen früheren Versuchen verwandte, ausgeführten Analysen führen ebenfalls wie die vor circa zehn Jahren ausgefühten zu der Formel: $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24} + H_2O$.

Als ein weiteres Argument für die Hydratnatur des Cubebenstereoptens ist bereits von Schaer und Wyss angeführt worden, dass bei der Destillation von ganz entwässertem Cubebenöls stets eine Bildung von Wasser auftritt, welche wohl nur auf eine theilweise Spaltung des darin gelösten Hydrats zurückzuführen ist. Dass in der That aus diesem Körper Wasser abzuspalten ist, ergiebt sich, wenn man denselben im zugeschmolzenen Rohr auf eine Temperatur von 200 bis 250° erhitzt; ja sogar schon bei der einfachen Destillation dieses Camphers tritt eine theilweise Spaltung ein, indem in beiden Fällen Wassertropfen zu beobachten sind.

Weiter habe ich die Beobachtung gemacht, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur dieser Stereopten in Cubebenöl und Wasser zerlegt wird. Bewahrt man nämlich dasselbe längere Zeit über Schwefelsäure auf, so fängt es allmählig an zu schmelzen und verwandelt sich schliesslich in eine vollständig durchsichtige, ölige Flüssigkeit, welche entsprechend dem höher siedenden Cubebenöl bei 250—260° siedete. Ich habe dieses Oel analysirt und gefunden, dass es mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff und Sauerstoff enthält, als das Cubebensteropten, aus dem es entstanden ist. Für Cubebencampher wurden im Mittel gefunden 80.90 pCt. C, — 11.75 pCt. H, berechnet für $C_{15}H_{26}O$ 81.08 pCt. C, 11.71 pCt. H; — für $C_{15}H_{24}O$ 81.82 pCt. C, 10.91 pCt. H. — Für das längere Zeit über Schwefelsaure aufbewahrte Stereopten wurden dagegen ermittelt C 83.52 pCt., H 10.73. Wenn auch diese Daten mit der Formel des einen Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{24}$ (C 88.26 pCt. — H 11.74 pCt.) bei weitem noch nicht übereinstimmen, so ist doch die Vermehrung des Kohlenstoff-

[1]) Repert. d. Pharm. B. 25, S. 105.

gehalts um nahezu 3 pCt. schon ein entschiedener weiterer Beweis für die Hydratnatur des Cubebensteroptens, da wohl nur bei einem solchen unter jenen Versuchsbedingungen durch Wasserabgabe eine solche bewirkt werden kann. Ein Oxydationsprodukt von der Formel $C_{15}H_{24}O$ würde seine Zusammensetzung in jener Weise nicht haben ändern können.

Dass nun die von dem umgewandelten Stereopten ermittelten Zahlen nicht besser mit dem reinen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ übereinstimmen kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass einestheils, jenes aus dem Hydrat allmälig abgeschiedene Oel jedenfalls trotz seiner vollständig flüssigen, homogenen Beschaffenheit immer noch reichliche Mengen davon aufgelöst enthält, anderentheils es auch wohl in dem Abscheidungsmomenten noch mehr zu einer partiellen Oxydation neigt, als dies an und für sich bei dem gewöhnlichen Cubebenöle der Fall ist.

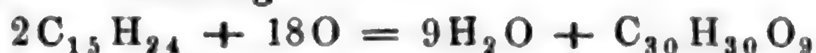
Dem ätherischen Cubebenöle kommt wie ich früher aus dessen Verbindung mit Salzsäure ableitete als einfachster Ausdruck die Formel $C_{15}H_{24}$ zu. Bezüglich des Schmelzpunktes jener salzsauren Verbindung, deren Zusammensetzung ich als $C_{15}H_{24}(HCl)_2$ ermittelte und die durch die Untersuchungen von Oglialore[1]), dem die meinigen ganz unbekannt zu sein gewesen scheinen, bestätigt worden ist, möchte ich nur bemerken, dass derselbe 118° und nicht bei 120—125° liegt.

Die Untersuchungen von Oglialore scheinen mit einem ätherischen Oele sehr alter Cubeben ausgeführt zu sein, indem dasselbe, abgesehen von ganz kleinen Mengen eines bei 158—163° siedendem Kohlenwasserstoffes über 260° überdestillirte, wogegen in ganz frischen Cubeben, wie ich früher gezeigt habe, ein specifisch leichterer, gegen 210° siedender Antheil und ein specifisch schwererer, gegen 280° siedender vorhanden ist und erst in dem Maasse wie die Cubeben älter werden verschwindet jenes erstere Oel, indem es sich in ein specifisch schwereres und entsprechend höher siedendes verwandelte, welches dann nach den Untersuchungen von Schaer und Wyss und wie ich mich selbst in letzterer Zeit zu überzeugen Gelegenheit hatte sich kaum noch durch Fractionirung in jene beiden Bestandtheile zerlegen lässt, indem der Siedepunkt ganz allmälig von 160—260° steigt.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen habe ich auch das Cubebin, welches ich früher als ein krystallisirbares Harz charakterisirte und ihm die Formel $C_{33}H_{34}O_{10}$ zuertheilte, nochmals analysirt, einestheils weil in den Daten von Soubeiran und Capitaine[2]) C 66.7—67 pCt., H 5.48—5.8 pCt., denen von Heldt[3]), welche sich

[1]) Diese Ber. VIII, S. 1357.
[2]) Ann. d. Ch. 31, S. 190.
[3]) Archiv d. Pharm. 191, S. 32.

der Formel $C_{30}H_{30}O_9$ (C 67.41 pCt., H 5.61 pCt.) anpassen und den meinigen (C 66.85 pCt., H 5.75 pCt.) Differenzen obwalten, anderentheils ich mich überzeugte, dass das früher von mir zu jenen Analysen verwendete Material trotz mehrfacher Umkrystallisation noch eine kleine Menge anorganischer Bestandtheile zurückgehalten hatte, was mir damals entgangen war. Meine neueren Analysen haben daher im Durchschnitt 0.5 pCt. C mehr ergeben als die früheren und stehe ich daher nicht an, die von Heldt vorgeschlagene Formel $C_{30}H_{30}O_9$, welche nach der Gleichung



$$2C_{15}H_{24} + 18O = 9H_2O + C_{30}H_{30}O_9$$

sich als ein einfaches Oxydationsprodukt vom Cubebenöl ableitet, zu acceptiren.

---

53. Ernst Schmidt. Ueber Einwirkung von COS auf wässrige Ammoniakflüssigkeit.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Beschäftigt in letzterer Zeit mit Versuchen, denen der Harnstoff als Ausgangsmaterial diente, habe ich versucht diesen Körper auf einem schnelleren Wege zu gewinnen, als es nach der bisherigen Methode aus cyansaurem Ammoniak der Fall ist. Ich benutzte hierzu das von Berthelot[1]) entdeckte und nach dem Verfahren von Kretschmar[2]) durch Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf alkoholisches Ammoniak mit Leichtigkeit in beliebigen Mengen zu erhaltende oxysulfocarbaminsaure Ammoniak, welches, wie Berthelot und später Kretschmar und Fleischer[3]) zeigen, leicht in Harnstoff und Schwefelwasserstoff zerfällt. Am meisten scheint sich das schon von Berthelot angewendete Bleiweiss zu dieser Entschweflung zu empfehlen, denn löst man das oxysulfocarbaminsaure Ammoniak in kaltem Wasser und versetzt die Lösung ohngefähr mit dem dreifachen Gewicht von mit Wasser angeschütteltem Bleiweiss, so macht sich die Einwirkung durch einer intensiven Schwärzung bemerkbar und ist bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit — sobald die Entwicklung von Kohlensäure beim Umschütteln aufhört — beendet. Nach dem Filtriren und Eindampfen der Flüssigkeit bleiben reichliche Mengen reinen Harnstoffs zurück.

Bei dieser Gelegenheit habe ich Kohlenoxysulfid auch auf eine concentrirte wässrige Lösung von Ammoniak einwirken lassen, um zu sehen, ob auch hier eine der alkoholischen Flüssigkeit entsprechende Reaction stattfinde, oder ob, wie es nach den Angaben von Flei-

---

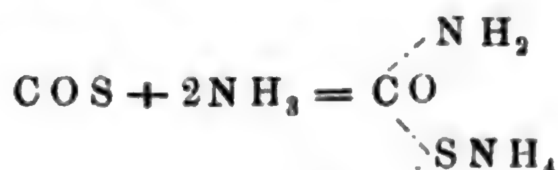
[1]) Annal. d. Chem. 148, S. 266.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 7, 474.
[3]) Diese Ber. IX, 436.

scher[1]) den Anschein hat, hier nur kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium gebildet wird. Der Versuch hat erstere Vermuthung bestätigt.

Leitete man Kohlenoxysulfid, nach den Angaben von Than[2]) dargestellt und gereinigt, in starke wässrige Ammoniakflüssigkeit ein, so wird dasselbe reichlich unter allmälig auftretender schwacher Gelbfärbung absorbirt. Wird die immer noch stark ammoniakalische Flüssigkeit in flachen Glasschalen (grossen Uhrgläsern) verdampft, so verflüchtigen sich kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium und es bleibt Harnstoff in der charakteristischen Form zurück.

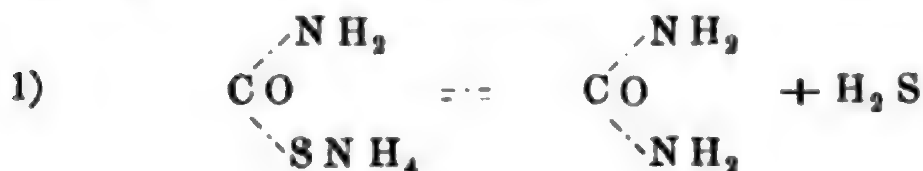
Der Bildung des Harnstoffs, kohlensauren Ammoniaks und Schwefelammonium geht die des oxysulfocarbaminsauren Ammoniaks voraus. Denn leitet man das Kohlenoxysulfid in eine auf 0° abgekühlten wässrigen Ammoniaklösung, so wird es reichlich absorbirt, ohne dass kohlensaures Ammoniak durch Barytwassers, noch Schwefelammonium durch die Färbung oder Reagenzpapier wahrzunehmen ist und erst wenn die so erhaltene Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wird, oder schneller beim Erwärmen, tritt eine Zersetzung in jener Weise auf.

Es vereinen sich somit auch in wässriger Lösung ein Molekül COS mit 2 Molekül NH_3 nach der Gleichung:

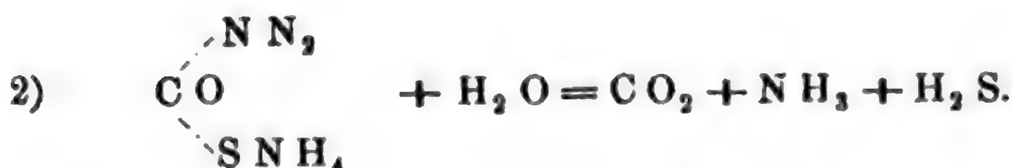


$$COS + 2NH_3 = CO\begin{cases} NH_2 \\ SNH_4 \end{cases}$$

zu oxysulfocarbaminsaurem Ammoniak, welches dann einestheils in Harnstoff und Schwefelwasserstoff, anderentheils unter Wasseraufnahme in kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium zerfällt:



$$1) \quad CO\begin{cases} NH_2 \\ SNH_4 \end{cases} = CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + H_2S$$



$$2) \quad CO\begin{cases} NN_2 \\ SNH_4 \end{cases} + H_2O = CO_2 + NH_3 + H_2S.$$

Letztere Reaction tritt vollständig in den Hintergrund gegen erstere, wenn man die mit Kohlenoxysulfid in der Kälte gesättigte Ammoniaklösung sofort mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder mit Wasser angeschütteltem Bleiweiss ohne Anwendung von Wärme be-

---

[1]) Diese Ber. IX, 989.
[2]) Annal. d. Chem. Sup. V, 236.

handelt, so dass nach dem Filtriren und Eindampfen der Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Harnstoff zurückbleiben.

Selbst sogar wenn die Sättigung des wässrigen Ammoniak mit Kohlenoxysulfid bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird, sind anfänglich nur geringe Mengen von Zersetzungsprodukten des oxysulfocarbaminsauren Ammoniaks vorhanden, die Hauptmenge desselben also noch intact.

Wenn sich letzterer Versuch auch nicht zur Darstellung grösserer Mengen von Harnstoff eignete, so dürfte er doch einestheils seiner schnellen und leichten Ausführbarkeit andererseits der charakteristischen Gestalt wegen, in welcher so der Harnstoff gleich nach dem einfachen Eindampfen zurückbleibt, sich als Vorlesungsversuch [1]) sowie zur schnellen Gewinnung kleiner Quantitäten dieses Körpers empfehlen.

Ich habe so stets den Harnstoff nach dem Eindampfen auf grossen Uhrgläsern zur annähernden Syrupconcistenz und allmäligem Erkaltenlassen in mehr als zolllangen Nadeln erhalten, die nur hie und da, wenn die mit Kohlenoxysulfid behandelte Ammoniaklösung direct eingedampft war, von einer kleinen Menge Schwefelammonium oder Schwefel ein wenig gelblich gefärbt sind.

Vielleicht dürfte auch hier der Harnstoffbildung die des isomeren cyansauren Ammoniaks vorausgehen, welches sich ja nach den Versuchen von Fleischer bildet, sobald oxysulfocarbaminsaures Ammoniak bei niederer Temperatur durch Quecksilberoxyd entschwefelt wird und welches auch bei analoger Behandlung mit Bleioxydhydrat oder Bleiweiss zu entstehen scheint.

Wenigstens enthielt die mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat entschwefelte und von Spuren Kohlensäure befreite Flüssigkeit einen Körper, welcher auf Zusatz von Säuren lebhaft Kohlensäure entwickelte, eine Erscheinung, welche dagegen nicht beobachtet wurde, sobald die Flüssigkeit einige Zeit gelinde erwärmt worden war.

---

54. Ernst Schmidt: Kleinere Mittheilungen.

(Eingegangen am 3. Februar.)

I. Ueber Bromoform.

Ueber das specifische Gewicht des Bromoforms finden sich in den Lehrbüchern zwei Angaben, welche wesentlich differiren, indem nach der einen dasselbe 2.13 (Löwig, Annal. d. Chem. 3, 295) nach der anderen 2.90 bei 12° (Cahours, Annal. d. Chem. 63, 352) beträgt. Eine Wiederholung der Bestimmung des specifischen Gewichts eines

[1]) Hierzu genügte das Eindampfen, ohne Entschweflung mit Bleiweiss.

durch die Analyse auf seine Reinheit geprüften, bei 149—150° siedenden Bromoforms ergab bei 14.5° 2.775, Cahours 2.90 bei 12°.

II. Ueber jodwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Morphin.

Bezüglich des jodwasserstoffsauren Morphins, welches neben dem salzsauren und schwefelsauren Salzen arzneiliche Anwendung findet bemerkte Pelletier[1]) dass dasselbe, erhalten durch Auflösen von Morphin in Jodwasserstoffsäure ein weisses, seidenglänzendes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz sei, wogegen nach Winkler[2]) diese Verbindung, dargestellt durch Wechselwirkung von Jodkalium und essigsaurem Morphin ein in Wasser kaum lösliches Salz bildet. Da auch die Angaben über den Wassergehalt schwanken, so hatte es den Anschein als seien beide Körper wesentlich von einander verschiedene Präparate. Dass dies indessen nicht der Fall ist, mögen diese Versuche zeigen.

Ich habe dieses Salz nach beiden Darstellungsweisen bereitet und gefunden, dass die dabei erhaltenen Präparate weder in der Zusammensetzung, noch in der Löslichkeit, noch in ihren sonstigen Eigenschaften irgend welche Verschiedenheiten zeigen, beide Verbindungen krystallisiren in langen, seidenglänzenden, zu Rosetten gruppirten Nadeln, denen die Zusammensetzuog $C_{17} H_{19} NO_3 HJ + 2 H_2 O$ zukommt. Die zwei Moleküle Krystallwassers verlieren beide bei 100°, um sie beim Stehen an der Luft wieder vollständig aufzunehmen. In kaltem Wasser lösen sie sich nur wenig, leichter dagegen in heissem.

Da auch über das gleichfalls jetzt mannigfach angewandte bromwasserstoffsaure Morphin mir in der Literatur bezüglich seiner Zusammensetzung keine Angaben vorgekommen sind, habe ich auch diese Verbindung durch Neutralisation von Bromwasserstoffsäure mit Morphin dargestellt und sie der Analyse unterworfen.

Es krystallisirt dasselbe ähnlich dem jodwasserstoffsauren Salz in langen, weissen Nadeln, die zu dichten Büscheln gruppirt sind. Dasselbe enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche es bei 100° verliert, so dass demselben die Formel $C_{17} H_{19} NO_3 BrH + 2 H_2 O$ zuzuertheilen ist.

Halle a. S., Universitätslaboratorium, Januar 1877.

---

[1]) Gmelin, organische Chemie VII, 1341.
[2]) Chem. Centr. 1851, 146.

55. A. Kern: Ueber die Darstellung von Monomethylanilin.
(Eingegangen am 24. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist eine allgemein angenommene Thatsache und als solche in jedem Lehrbuch der Chemie zu lesen, dass äquivalente Mengen Anilin und Jodmethyl jodwasserstoffsaures Monomethylanilin geben und die Einfachheit der Formel, in welcher dieser Prozess gewöhnlich seinen Ausdruck findet, hat wohl kaum welche Zweifel an ihrer Richtigkeit aufkommen lassen. Ich kam im Verlaufe einer Arbeit über Methylviolet dazu, mir Monomethylanilin in eben genannter Weise darzustellen, allein ich war nicht wenig erstaunt, als das erhaltene Produkt, durchaus nicht die erwarteten Eigenschaften zeigte. Soweit es nun meine für solche Arbeiten beschränkte Zeit gestattete, suchte ich durch einige Versuche diese, allen Annahmen wiedersprechende Thatsachen aufzuklären.

Das zu allen meinen Versuchen verwandte Jodmethyl siedete innerhalb eines Grades und das Anilin siedete constant bei 183° (corrig.) Nach A. W. Hofmann giebt das Monomethylanilin mit Chlorkalklösung keine violette Färbung und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt scheiden sich keine Krystalle aus. Es siedet zwischen 190 und 191° und hat das spec. Gew. 0.976 bei 15°, während Dimethylanilin zwischen 191 und 192° siedet, den Siedepunkt des Anilins zu 182° angenommen [1]).

Meine ersten Versuche, mit ganz genau äquivalenten Mengen Jodmethyl und Anilin ausgeführt, gaben nun stets ein Produkt, das mit Chlorkalklösung sehr deutliche Anilinreaction zeigte, nur dass sie merklich langsamer wie mit reinem Anilin eintrat und das mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen fest wurde. Das spec. Gew. derselben war bei 15° 0,9867 und destillirte zwischen 187 und 190° zu 80 pCt. über, ohne dass eine erhebliche Constanz des Siedepunktes beobachtet werden konnte. (Die Siedepunkte sind stets corrig. und das verwendete Thermometer zeigte für Anilin 183°.)

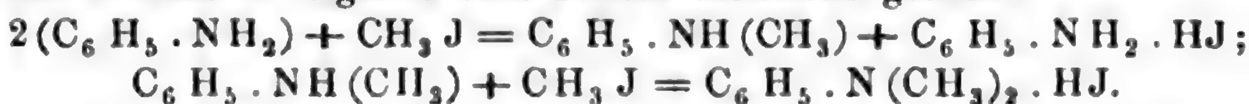
Derselbe Versuch in der Weise ausgeführt, dass das Anilin mit der 2fachen Menge Methylalkohol verdünnt wurde, gab dasselbe Resultat. Durch die Verdünnung des Anilins war es möglich alles Jodmethyl in der Kälte zuzusetzen, ohne dass eine Reaction eintrat, so dass ich nachher beim Einleiten der Reaction durch gelindes Erwärmen die Sicherheit hatte, dass das Anilin und Jodmethyl vollkommen gleichmässig gemischt waren. Das aus diesem Versuch erhaltene Oel zeigte ausser den oben genannten, auf grossen Anilingehalt hinweisenden Reactionen das spec. Gew. 0,9878 bei 15° und siedete zum grössten Theil zwischen 188 und 191°.

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 523.

Ich erwähne hier, dass ich das mit Natronlauge abgeschiedene Oel in allen meinen Versuchen mit Wasserdampf überdestillirte, dem sichersten Weg um es von Jod ganz zu befreien. Die geringsten Spuren Jod verhindern die Erkennung der Anilinreaction mit Chlorkalk. In dieser Manipulation liegt aber auch die Erklärung für die kleinen Differenzen, welche die spec. Gew. der Oele aus gleichen Versuchen zeigen, denn das wässrige Destillat, dessen Volumen stets wechselte, war natürlich mit dem in Wasser leicht löslichern Anilin gesättigt. Um diesen Verlust möglichst zu beschränken, sättigte ich das Destillat mit Kochsalz, dagegen unterliess ich es, dasselbe für sich noch einmal zu destilliren, um es so auf ein möglichst kleines Volumen zu bringen.

Nach diesen Beobachtungen war es mir wahrscheinlich, dass beim Zusammenbringen von äquivalenten Mengen Anilin und Jodmethyl kein Monomethylanilin entstehe, sondern dass das Produkt ein Gemenge von Dimethylanilin und Anilin darstelle. Es könnte aber der Einwand erhoben werden, dass bei obigen Versuchen in den ersten Stadien der Reaction doch Monomethylanilin gebildet gewesen sei, dass aber, indem die entstandene Jodwasserstoffsäure sich mit Anilin verbunden habe und so die Hälfte des Anilins der Reaction entzog, die zweite Hälfte des verwandten Jodmethyls auf das frei gebliebene Monomethylanilin weiter eingewirkt und dasselbe in jodwasserstoffsaures Dimethylanilin übergeführt habe. In Formeln ausgedrückt, den Prozess in folgende zwei Phasen zerfallend gedacht:



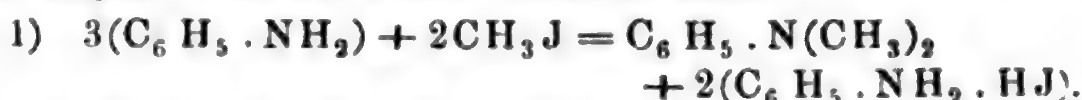
$$2(C_6H_5 . NH_2) + CH_3J = C_6H_5 . NH(CH_3) + C_6H_5 . NH_2 . HJ;$$

$$C_6H_5 . NH(CH_3) + CH_3J = C_6H_5 . N(CH_3)_2 . HJ.$$

Wenn ich diesem Gedankengang entsprechend auf 1 Aeq. Anilin nur ½ Aeq. Jodmethyl einwirken liess, so musste ich ein reines jodwasserstoffsaures Anilin und Monomethylanilin bekommen. Ein in diesen Verhältnissen ausgeführte Operation gab das interessante Resultat, dass aus dem jodwasserstoffsauren Salz in der That vollkommen reines Anilin gewonnen werden konnte, somit die erste Voraussetzung richtig war. Der flüssig gebliebene Theil, der das gewünschte Monomethylanilin sein sollte, gab aber wieder alle, für grossen Anilingehalt sprechenden Reactionen. Das spec. Gew. dieses Oeles war 0.9896 und destillirte wieder zum allergrössten Theil unter 191°. Es wurden die Destillate von Grad zu Grad aufgefangen. Jede einzelne Fraction zeigte mit Chlorkalklösung violette Färbung und erstarrte mit verdünnter Schwefelsäure zu Krystallen. Auch mit Acetylchlorid wurde jede Fraction sowie das Ganze in der von A. W. Hofmann angegebenen Weise behandelt, aber durchaus keine Krystallisation erhalten. Die Acetylprobe habe ich auch mit Produkten anderer Versuche mehrmals ausgeführt, aber da dieselben trotz möglichst erschöpfender Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure

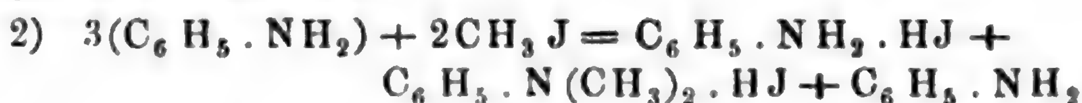
immer noch anilinhaltig blieben, so lege ich auf dieselben keinen grossen Werth und habe ich sie vorhin nur erwähnt, weil sie mit jeder einzeln Fraction gemacht wurde und in einer derselben Monomethylanilin doch hätte überwiegend vorherrschend sein müssen.

Dieses Resultat musste obige Erklärung des Prozesses verneinen, und es war mir nach all diesen Versuchen zur Ueberzeugung geworden, dass der wahre Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin in folgender Formel seinen Ausdruck findet:



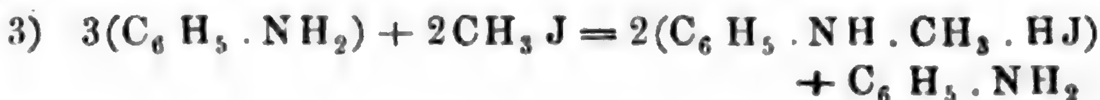
1) $3(C_6H_5.NH_2) + 2CH_3J = C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2(C_6H_5.NH_2.HJ)$.

Es konnte allerdings der Prozess in diesen Verhältnissen auch so interpretirt werden, dass:



2) $3(C_6H_5.NH_2) + 2CH_3J = C_6H_5.NH_2.HJ + C_6H_5.N(CH_3)_2.HJ + C_6H_5.NH_2$

oder



3) $3(C_6H_5.NH_2) + 2CH_3J = 2(C_6H_5.NH.CH_3.HJ) + C_6H_5.NH_2$

oder

4) $3(C_6H_5.NH_2) + 2CH_3J = C_6H_5.NH.CH_3 + C_6H_5.NH.CH_3.HJ + C_6H_5.NH_2.HJ$.

Die unter 2, 3 und 4 angeführten Möglichkeiten werden durch die bis jetzt erwähnten Versuche bereits verneint und um die Richtigkeit der erst aufgestellten Formel zu beweisen, genügte es schon die Quantität und Reinheit, resp. Zusammensetzung der Krystalle festzustellen, welche bei einer in diesen Mengenverhältnissen ausgeführten Operation erhalten wurden. Ich erhielt aus diesem Versuche 105 Grm. lufttrockenen Salzes, während theoretisch 118 Grm. verlangt werden. Die quantitative Bestimmung der HJ ergab im Mittel aus zwei Bestimmungen . . . . 56.5 pCt.

Theoretisch werden gefordert:

für $C_6H_5.NH_2.HJ$	57.4 -
für $C_6H_5.NH.CH_3.HJ$	54.0 -
für $C_6H_5.N(CH_3)_2.HJ$	51.0 -

Die unter 4 angeführte Formel fordert für das jodwasserstoffsaure Salz 55.7 pCt. HJ. Aus all diesen Zahlen ist zu ersehen, dass die gefundene Menge HJ der von reinem jodwasserstoffsaurem Anilin geforderten am nächsten kommt. Zieht man aber in Betracht, dass dem Salze noch Spuren von Benzol anhingen, mit welchen es nämlich aus der Reactionsmasse abgeschieden wurde, und die ich nicht gut entfernen konnte ohne einen Theil desselben zu verlieren, und dass ferner beim Trocknen an der Luft viele Krystalle sich schon gelb gefärbt hatten, so muss man die Krystalle vollends für reines jodwasserstoffsaures Anilin ansprechen.

Diese Zahl und die relativ gewonnene Menge des Salzes würden demnach die unter 1 aufgestellte Formel bestätigen.

Um jeden anscheinend berechtigten Einwand, den man gegen diese Beweisführung erheben kann, zu beseitigen, würde ich gerne z. B. auch in dem andern, in der Benzollösung enthaltenen Produkt der Reaction eine Bestätigung gesucht, überhaupt noch manche analytische Belege beigebracht haben, allein, wie schon im Eingang erwähnt, musste ich mich der Zeit halber auf das allernothwendigste Beweismaterial beschränken.

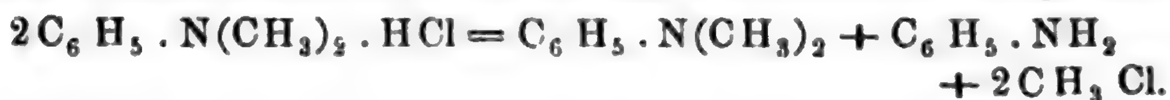
Ich halte es mit diesen Versuchen demnach für vollkommen erwiesen, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin unter keinen Verhältnissen Monomethylanilin entsteht, und halte ich dieses Resultat mit dem von mir schon früher Mitgetheilten [1]) über die Reaction von Methylalkohol auf salzsaures Anilin zusammen, so darf ich mich wohl allgemein dahin ausdrücken, dass durch Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodmethyl auf Anilin kein Monomethylanilin erhalten wird, sondern dass die Substitution, wie schon damals ausgesprochen, sich stets auf die beiden Amidwasserstoffatome des Anilins erstrecke und zwar so, dass das einmal angegriffene Anilinmolecül sofort in Dimethylanilin übergeführt wird.

Ich hatte leider keine Zeit festzustellen, ob auch die kohlenstoffreichern Halogenalkyle sich in dieser Weise verhalten. Wenn ich hier zunächst positiv nachzuweisen versucht habe, dass mit einer Methylhalogenverbindung kein Monomethylanilin zu erhalten ist, so soll damit die Existenzfähigkeit desselben nicht bestritten sein, wohl aber, dass es bis jetzt noch nicht dargestellt wurde. Ich würde erwarten, dass dasselbe auf anderem Wege zu erhalten ist, z. B. entsprechend der Diphenylaminbildung aus Monomethylamin und salzsaurem Anilin. Diese Möglichkeit experimentell zu prüfen, ist mir ebenfalls unmöglich gewesen.

Zu Gunsten meiner oben ausgeführten Ansicht muss ich auch von Ad. Weber [2]) ausgeführte Versuche in anderer Richtung anführen. Beim Erhitzen von reinem salzsaurem Dimethylanilin erhielt er nämlich nicht, wie man der Formel nach

$$C_6H_5 . N(CH_3)_2 . HCl = C_6H_5 . NHCH_3 + CH_3Cl$$

erwarten sollte, Monomethylanilin, sondern er behielt stets unverändertes Dimethylanilin und Anilin zurück, also der Formel entsprechend:



$$2C_6H_5 . N(CH_3)_2 . HCl = C_6H_5 . N(CH_3)_2 + C_6H_5 . NH_2 + 2CH_3Cl.$$

---

[1]) Diese Ber. VIII, 771.

[2]) Inaug.-Dissertation, Zürich 1876.

Zum Schluss führe ich auch noch die spec. Gew. und die fractionirte Destillation zweier künstlichen Gemische von Dimethylanilin und Anilin an:

Das Dimethylanilin hatte das spec. Gew. 0.9645 } bei 15°.
Das Anilin - - - - 1.0260 }

Nun gaben

75 pCt. Dimethylanilin und 25 - Anilin	das spec. Gew. 0,9852 und 85 pCt. destillirten unter 190° über.
50 pCt. Dimethylanilin und 50 - Anilin	das spec. Gew. 0.9942 und 90 pCt. destillirten unter 190° über.

Offenbach a. M., den 20. Januar 1877.

---

56. Ernst Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen eines Glutaminsäure-Amides in den Kürbiskeimlingen.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Es ist eine schon seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass viele Keimpflanzen Asparagin enthalten. Die bezüglichen Beobachtungen sind in neuester Zeit besonders durch Pfeffer [1]) mit Hilfe einer zum mikrochemischen Nachweis des genannten Stoffs geeigneten Methode erweitert worden. Auch hat man den Asparagin-Gehalt einiger Keimpflanzen nach einem von Sachse vorgeschlagenen Verfahren [2]) quantitativ bestimmt. Bei Ausführung dieses Verfahrens kocht man die asparaginhaltigen Pflanzenextrakte mit H Cl, zerlegt auf solche Weise das Asparagin in Asparaginsäure und Ammoniak und berechnet aus der Menge des gebildeten NH_4 Cl die vorhanden gewesene Aspagarin-Quantität.

Natürlich kann diese Methode nur dann richtige Zahlen liefern, wenn nicht neben Asparagin andere Amide vorhanden sind, welche gleichfalls beim Kochen mit H Cl Ammoniak liefern. Einige Beobachtungen deuten darauf hin, dass in der That in manchen Keimpflanzen solche Körper vorkommen. So fanden z. B. Sabanin und Laskowsky [3]), dass in einem Extrakt aus Kürbiskeimlingen beim Kochen mit HCl eine nicht unbedeutende Menge von Ammoniaksalz sich bildete, dass es aber nicht möglich war, aus diesem Extrakte Asparagin abzuscheiden; und auch Pfeffer vermochte in Kürbiskeimlingen kein Asparagin nachzuweisen.

Diese Angaben brachten uns auf den Gedanken zu prüfen, ob hier vielleicht statt des Asparagins ein homologer Körper, z. B. ein

---

[1]) Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik, Bd. 8, S. 429.
[2]) Landwirthsch. Versuchsstationen, Bd. 16, S. 61.
[3]) Ebendaselbst, Bd. 18, S. 405.

Amid der Glutaminsäure sich vorfand. Wenn letzteres der Fall war, so musste sich aus einem mit HCl gekochten Extrakte aus Kürbiskeimlingen Glutaminsäure abscheiden lassen. Dies gelang in der That ohne grosse Schwierigkeit.

Wir verfuhren in folgender Weise. Die fein zerriebenen Keimpflanzen wurden mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist extrahirt, der Extrakt bis zur Verflüchtigung des Weingeists eingedampft und dann mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde mehrere Stunden mit HCl gekocht. Dann versetzten wir mit Bleizuckerlösung im Ueberschuss, filtrirten das ausgeschiedene Chlorblei ab, dampften das Filtrat auf ein geringes Volumen ein und vermischten es darauf mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol. Es schied sich ein Niederschlag von Bleisalzen aus, welcher abfiltrirt und mit H_2S zerlegt wurde. Aus dem Filtrat vom PbS entfernten wir die vorhandene HCl durch Ag_2O und verdunsteten auf ein geringes Volumen. Nach dem Erkalten schied sich Glutaminsäure in Krystallkrusten oder in Form eines Krystallmehls aus. Beim Umkrystallisiren erhielten wir die für Glutaminsäure so charakteristischen glänzenden Tetraëder.

Die Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle gab folgende Resultate:

	Gefunden.	Glutaminsäure = $C_5H_9NO_4$ verlangt.
C	40.53 pCt.,	40.81 pCt.,
H	6.71 -	6.12 -
N	9.39 -	9.52 -
O	— -	43.55 -

Die Säure zeigte in ihren Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung mit der von uns aus Runkelrüben dargestellten Glutaminsäure.[1]) An ihrer Identität mit Glutaminsäure ist daher nicht zu zweifeln.

Was die Quantität des Vorkommens betrifft, so erhielten wir aus Kürbiskeimlingen, welche 16 Tage bei Lichtabschluss vegetirt hatten, pro 100 Grm. Trockensubstanz ungefähr 1.75 Grm. Glutaminsäure. Die Abscheidung der Säure gelang nicht, wenn nicht die Extrakte zuvor mit HCl gekocht worden waren. Aus diesem Verhalten und aus der in den Extrakten beim Kochen mit HCl stattfindenden Bildung eines Ammoniaksalzes ist zu schliessen, dass die Glutaminsäure in den Keimpflanzen als Amid vorhanden war. Das Wahrscheinlichste ist wohl, dass Glutamin = $C_5H_8NO_3NH_2$ sich vorfand.[2])

[1]) Diese Ber. X, S. 85.

[2]) Wahrscheinlich ist dieser Körper in Wasser sehr leicht löslich; eine directe Abscheidung desselben aus den Extrakten durch Krystallisation gelingt daher nicht.

Wenn man annimmt, dass die gesammte Ammoniakmenge, welche beim Kochen der Extrakte mit HCl sich bildete, aus Glutamin entstanden ist, so würden die 16tägigen Keimlinge in der Trockensubstanz 3.83 pCt. Glutamin (entsprechend 3.86 pCt. Glutaminsäure) enthalten haben. Dass die Glutaminsäuremenge, welche wir zur Abscheidung bringen konnten, viel geringer war, kann nicht als ein Beweis gegen die obige Annahme angesehen werden; denn eine vollständige Gewinnung der in den Extrakten vorhandenen Glutaminsäure ist wohl schon deshalb nicht möglich, weil wahrscheinlich das glutaminsaure Blei aus der wässrigen Lösung durch den Weingeist nicht vollständig ausgefällt wird.

Die ungekeimten Kürbissamen enthalten kein Glutamin, sondern dieser Körper bildet sich erst während der Keimung.

Nach den Untersuchungen Pfeffer's kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Asparagin während der Keimung aus Eiweissstoffen entsteht und in den Keimpflanzen später wieder zu Eiweiss regenerirt wird — dass es also die Translocation der Eiweissstoffe in den Keimpflanzen vermittelt. Es ist wohl anzunehmen, dass Glutamin die gleiche Rolle zu spielen vermag. Auch ist es vielleicht nicht unwahrscheinlich, dass dieser letztere Körper, ausser in den Kürbiskeimlingen, auch noch in anderen Pflanzenkeimlingen statt des Asparagins oder neben demselben auftritt.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

---

57. Ferd. Tiemann u. Nagajosi Nagai: Ueber Alphahomovanillinsäure, Alphahomoprotocatechusäure und Abkömmlinge derselben.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXII.)

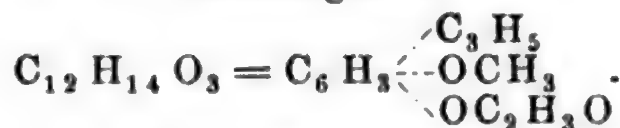
Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar von Hrn. Tiemann.

Vor einiger Zeit haben wir[1]) nachgewiesen, dass Acetvanillinsäure und Acetvanillin entstehen, wenn man Aceteugenol in verdünnter Essigsäure vertheilt und die so erhaltene Emulsion mit Kaliumpermanganat oxydirt. In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand haben wir angeführt, dass bei der Oxydation des Aceteugenols unter gewissen Umständen ausser den beiden genannten eine von denselben durchaus verschiedene dritte Verbindung gebildet wird. Es ist uns gelungen, die chemische Natur der letzteren Substanz, sowie die Bedingungen ihrer Bildungsweise durch die im Nachstehenden beschriebenen Versuche näher festzustellen. Das Aceteu-

[1]) Diese Berichte IX, 52 und 419.

genol, von welchem wir bei unserer Untersuchung ausgegangen sind, haben wir in folgender Weise dargestellt.

Aceteugenol.



$$C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_3 \begin{cases} C_3H_5 \\ OCH_3 \\ OC_2H_3O \end{cases}.$$

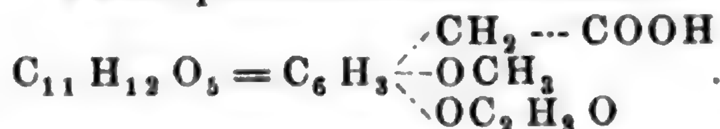
Ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen Eugenol und Essigsäureanhydrid wurde am Rückflusskühler 3—4 Stunden gekocht. Nach Ablauf dieser Zeit unterwarf man das Reactionsproduct direct der Destillation. Es gingen dabei zunächst Essigsäure und Essigsäureanhydrid über. Darnach stieg das Thermometer rasch auf etwa 270°. Bei dieser Temperatur destillirte ein farbloses Oel, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen Krystallmasse erstarrte.

Die mit der reinen Verbindung angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_{12}	144	69.90 pCt.	69.82 pCt.
H_{14}	14	6.79 -	6.92 -
O_3	48	23.31 -	—
	206	100.00 pCt.	

Aceteugenol schmilzt bei 30—31°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist in Wasser und verdünnter kalter Alkalilauge unlöslich und wird von siedender Alkalilauge in Eugenol und Essigsäure zerlegt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Aceteugenol mit tief rother Farbe auf.

Acetalphahomovanillinsäure.



$$C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_3 \begin{cases} CH_2 - COOH \\ OCH_3 \\ OC_2H_3O \end{cases}.$$

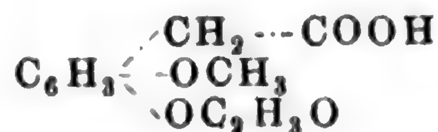
Wenn man in eine Auflösung von 15 Gr. Aceteugenol in 20 Cc. Eisessig unter fortwährendem Umschütteln allmählich eine zuvor auf 35—40° erwärmte Lösung von 50 Gr. Kaliumpermanganat in 2000 Cc. Wasser fliessen lässt, so beginnt nach kurzer Zeit Mangansuperoxyhydrat sich auszuscheiden. Nachdem man die gesammte Menge der Chamäleonlösung hinzugesetzt hat und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, filtrirt man ab und dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein. Fügt man nun etwas mehr als die dem Kalium des angewandten Kaliumpermanganats äquivalente Menge von Schwefelsäure hinzu, so gesteht die Lösung bei dem Erkalten zu einem Krystallbrei, in welchem man mit blossem Auge lange, platte, durchsichtige Prismen neben feinen, matten, undurchsichtigen Nadeln erkennt. Es sind dies Krystalle

zweier durchaus verschiedener Verbindungen. Die in der zuletzt erwähnten Form sich ausscheidende Substanz ist Acetvanillinsäure, deren Eigenschaften wir[1]) vor einiger Zeit beschrieben haben. Dieselbe ist in Wasser schwieriger löslich als die in den glänzenden, durchsichtigen Prismen krystallisirende Verbindung. Beide Körper können durch ein häufig wiederholtes, methodisches Umkrystallisiren von einander getrennt werden. Die Zusammensetzung der auf diese Weise isolirten neuen Verbindung lässt sich nach der damit angestellten Elementaranalyse durch die Formel $C_{11} H_{12} O_5$ ausdrücken.

		Theorie.	Versuch.
C_{11}	132	58.93 pCt.	59.13 pCt.
H_{12}	12	5.35 -	5.68 -
O_5	80	35.72 -	—
	224	100.00 pCt.	

Die Substanz löst sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem Wasser. Sie ist eine starke Säure, zersetzt Natriumcarbonat unter Aufbrausen und giebt mit Basen gut krystallisirende Salze. Sie schmilzt bei 140° (uncorr.), ihr Schmelzpunkt liegt nahe bei dem der Acetvanillinsäure (142°). Wenn man die neue Säure längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sich daraus Essigsäure ab und es entsteht ein in kalter Alkalilauge unlösliches, wahrscheinlich lactidartiges Anhydrid der im Folgenden beschriebenen Alphahomovanillinsäure, welches wir bislang nicht näher untersucht haben.

Bei längerem gelindem Schmelzen mit Kaliumhydrat geht die Verbindung in Protocatechusäure über. Wenn man die Subsanz bei 60—70° (bei niederer Temperatur wird sie nur langsam angegriffen) in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, so wird sie nahezu quantitativ in Acetvanillinsäure umgewandelt. Sie ist nach diesem Verhalten aus Aceteugenol durch einen unvollständigen Abbau der Kohlenstoffseitenkette entstanden; die bei der Analyse des Körpers erhaltenen Zahlen stimmen mit denen überein, welche die Acetalphahomovanillinsäure



verlangt.

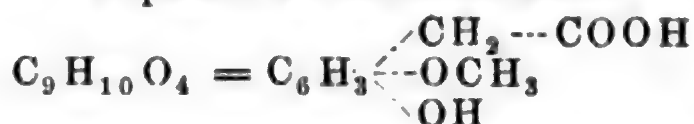
Als diese Verbindung wird die neue Säure in der That durch die weiter damit angestellten Versuche charakterisirt. Ehe wir die Beschreibung der letzteren fortsetzen, führen wir noch an, dass bei alle den erwähnten Oxydationen, auch bei der der Acetalphahomovanillinsäure zu Acetvanillinsäure, Acetvanillin als Nebenprodukt gebildet

[1]) Diese Berichte VIII, 1142.

wird, welches von den gleichzeitig entstandenen Säuren durch Aufnehmen der Oxydationsproducte in Aether und Schütteln der ätherischen Lösung mit einer wässerigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium etc. leicht getrennt werden kann. Den der Acetalphahomovanillinsäure entsprechenden Aldehyd, welcher wahrscheinlich in geringer Menge ebenfalls entsteht, haben wir unter den Oxydationsproducten des Aceteugenols noch nicht auffinden können.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass Aceteugenol fast ausschliesslich in Acetvanillinsäure übergeführt wird, wenn man dasselbe von vornherein bei höherer Temperatur oxydirt.

Alphahomovanillinsäure.



$$C_9H_{10}O_4 = C_6H_3 \begin{cases} CH_2-COOH \\ OCH_3 \\ OH \end{cases}$$

Die Acetalphahomovanillinsäure wird, wenn man sie in Natronlauge löst und die alkalische Lösung einige Zeit erhitzt, in alphahomovanillinsaures Natrium und essigsaures Natrium umgewandelt.

Alphahomovanillinsäure neben Vanillinsäure wird erhalten, wenn man die Lösung der Producte einer bei niederer Temperatur (30 bis 40°) vorgenommenen Oxydation des Aceteugenols vor dem Eindampfen mit Alkalilauge übersättigt, die concentrirte Lösung ansäuert und krystallisiren lässt. Ein solches Säuregemisch, welches die HHrn. Haarmann und Reimer in ihrer Fabrik in Holzminden bei misslungenen Versuchen, aus Eugenol Vanillin für industrielle Zwecke darzustellen, erhalten haben, ist uns von denselben in grösserer Menge für unsere Untersuchung zur Verfügung gestellt, und unterlassen wir nicht, den genannten Herren für die werthvolle Unterstützung, welche sie uns dadurch geleistet haben, an dieser Stelle nochmals unseren verbindlichsten Dank zu sagen. Alphahomovanillinsäure ist, obschon in Wasser weit leichter löslich als Vanillinsäure, von der letzteren durch blosses Umkrystallisiren nur schwierig zu trennen; die Trennung beider Verbindungen von einander gelingt jedoch, wenn man das Gemisch in möglichst wenig Ammoniak löst, die ammoniakalische Lösung auf 30 bis 40° erwärmt und mit Salzsäure schwach übersättigt. Es krystallisirt dabei zunächst Alphahomovanillinsäure aus; die Vanilllinsäure bleibt dagegen in der Mutterlauge zurück, besonders wenn man die Temperatur der Flüssigkeit nicht unter 30 bis 25° sinken lässt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation und späteres Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Benzol wird die Alphahomovanillinsäure in chemisch reinem Zustande erhalten. Dieselbe scheidet sich aus den genannten Lösungsmitteln in deutlichen sechsseitigen, durchsichtigen Prismen aus, welche häufig harmotomartig zu rechtwinklig gekreuzten Zwillingskrystallen gruppirt sind. Die

wohlausgebildeten, grossen Krystalle der Alphahomovanillinsäure heben sich unter dem Mikroskop scharf ab von den sternförmig angeordneten, feinen Nadeln der Vanillinsäure; die mikroskopische Untersuchung bietet daher einen willkommenen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Reinheit der auf die zuletzt beschriebene Weise isolirten neuen Verbindung.

Die Alphahomovanillinsäure löst sich sehr wenig in kaltem Benzol, mehr in siedendem Benzol und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grün gefärbt; von concentrirter Schwefelsäure wird die Säure mit kaum wahrnehmbarer hellrosarother Farbe aufgelöst. Die in einer früheren [1]) Veröffentlichung erwähnte Reaction, welche die ersten Proben der von uns dargestellten Alphahomovanillinsäure mit concentrirter Schwefelsäure gaben, rührte von Spuren von Eugenol her, welche der damals nicht völlig rein erhaltenen Verbindung noch anhafteten.

Die reine Alphahomovanillinsäure schmilzt bei 142 bis 143° (uncorr.) und erstarrt wieder bei 117 bis 118°.

Der Umstand, dass der soeben erwähnte Schmelzpunkt mit dem der Acetalphahomovanillinsäure (bei 140°) und dem der Acetvanillinsäure (bei 142°) nahezu übereinstimmt, hat uns veranlasst, die in verschiedenen Operationen dargestellte und in verschiedener Weise gereinigte Alphahomovanillinsäure wiederholt zu analysiren, um dieselbe sicher als chemisches Individuum festzustellen.

Wir haben dabei die folgenden Resultate erhalten:

	Theorie.		Versuch.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_9	108	59.34	59.28	59.17	59.41	59.18	58.98	58.90
H_{10}	10	5.49	5.70	5.77	5.65	5.53	5.55	5.64
O_4	64	35.17	—	—	—	—	—	—
	182	100.00						

Die obigen Zahlen lassen über die elementare Zusammensetzung der untersuchten Verbindung keinen Zweifel zu.

Salze der Alphahomovanillinsäure.

Die Alphahomovanillinsäure bildet zwei Reihen von Salzen, da sowohl der Wasserstoff der im Carboxyl vorhandenen, als auch derjenige der am Benzolkern haftenden Hydroxylgruppe durch Metalle ersetzbar ist. Nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen bilden sich leicht nur Salze der ersteren Art; die folgenden Angaben sind daher auf diese zu beziehen, wenn ein Anderes nicht besonders bemerkt ist.

Das Ammoniaksalz der Alphahomovanillinsäure erhält man in feinen Nadeln, wenn man die Säure in der äquivalenten Menge con-

[1]) Diese Berichte IX, 419.

centrirter Ammoniakflüssigkeit in der Wärme löst und krystallisiren lässt.

Die Kalium-, Natrium-, Calcium- und Bariumsalze sind in Wasser leicht löslich und bleiben beim Eindampfen ihrer Lösungen zunächst als Syrupe zurück, welche später krystallinisch erstarren.

Wenn man eine concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit wenig Kupfersulfat versetzt, so färbt sich dieselbe grün, auf Zusatz von mehr Kupfersulfat wird ein grünes Kupfersalz gefällt.

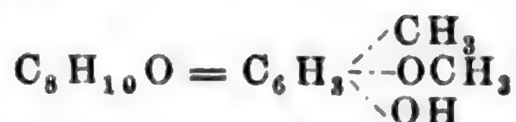
Aus einer Lösung des Ammoniaksalzes scheidet sich auf Zusatz von Bleiacetat das Bleisalz in deutlichen Krystallen aus; wenn man der Lösung zuvor freies Ammoniak hinzugefügt hat oder wenn man basisches Bleiacetat anwendet, so wird ein voluminöses, amorphes, basisches Bleisalz gefällt.

Das Silbersalz erhält man als weissen, krystallinischen Niederschlag, wenn man eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat vermischt. Dasselbe ist in siedendem Wasser zwar löslich, lässt sich daraus aber nicht umkrystallisiren, da es sich in der Wärme nach einiger Zeit unter Abscheidung von Silber zersetzt.

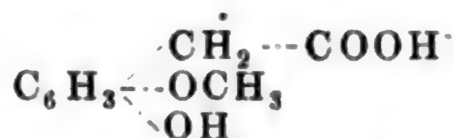
Das auf gleiche Weise erhaltene Zinksalz ist eine krystallinische, in kaltem Wasser schwerlösliche, weisse Verbindung.

Lösungen der alphahomovanillinsauren Alkalien reduciren Fehling'sche Lösung nicht.

Kreosol. (Homoguajacol.)



Wenn die Zusammensetzung der Alphahomovanillinsäure wirklich durch die aus den beschriebenen Versuchen gefolgerte Constitutionsformel



ausgedrückt wurde, so musste daraus durch Kohlensäureabspaltung Kreosol, der bekannte Bestandtheil des Buchenholztheers erhalten werden, in welchem, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Mendelsohn[1]) nachgewiesen hat, die Methoxyl- und Hydroxylgruppe in denämlichen relativen Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie in der Vanillinsäure stehen.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, haben wir durch Kochen von Alphahomovanillinsäure mit Wasser und gefälltem Calciumcarbonat, Abfiltriren und Eindampfen der entstandenen Lösung das trockene alphahomovanillinsaure Calcium dargestellt, dieses mit

[1]) Diese Berichte X, 57.

Calciumhydrat und Sand verrieben (auf 34 Gr. des Calciumsalzes wurden 10 Gr. Calciumhydrat und 30 bis 40 Gr. Sand angewendet) und das Gemisch in kleinen Portionen, welche wir vorher mit einigen Tropfen Wasser anfeuchteten, der trockenen Destillation unterworfen. Es ging dabei ein farbloses Oel von schwachem, aber sehr angenehm aromatischem Geruch über, welches bei 220° siedete, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne Reaction gab und bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen lieferte:

	Theorie		Versuch
C_8	96	69.56	69.19
H_{10}	10	7.25	7.71
O_2	32	23.19	
	138	100.00	

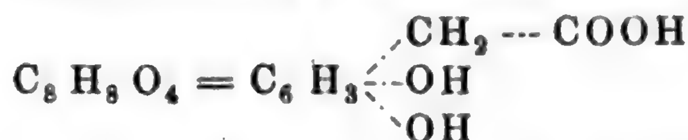
Die erhaltene Verbindung ist daher in der That Kreosol. Dasselbe bildet sich auch, wenn man Alphahomovanillinsäure, am besten im Kohlensäurestrom, rasch über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Es sublimirt dabei allerdings ein Theil der Säure unzersetzt, welche jedoch von dem gebildeten Kreosol durch Auflösen beider Verbindungen in Aether und Schütteln der ätherischen Lösung mit einer stark verdünnten Natriumcarbonatlösung leicht getrennt werden kann. Die Alphahomovanillinsäure geht hierbei in die wässerige Lösung über, während das Kreosol in dem Aether zurückbleibt.

Der obige Weg ist geeignet zur Darstellung von absolut reinem Kreosol, welches aus dem Buchenholztheer nur äusserst schwierig isolirt werden kann.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass der Alphahomovanillinsäure die von uns aufgestellte Formel zukommt.

Dieses Resultat forderte zur Darstellung einiger anderer Verbindungen auf, welche vielleicht ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen, weil sie in naher Beziehung zu häufig auftretenden Zersetzungsproducten (Protocatechusäure und Brenzcatechin) von im Pflanzenorganismus erzeugten Verbindungen stehen.

Alphahomoprotocatechusäure.



$$C_8 H_8 O_4 = C_6 H_3 \begin{cases} CH_2 - COOH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Diese Verbindung bildet sich, wenn man Alphahomovanillinsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (man wendet auf 5 Theile der Säure zweckmässig 20 Theile Salzsäure von 1.10 Vol. Gew. und 25—30 Theile Wasser an) 3—4 Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 170—180° digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit ist eine roth gefärbte Lösung entstanden, aus welcher sich beim Erkalten keine Krystalle

mehr abscheiden. Beim Oeffnen des Rohres entweicht, besonders wenn man gelinde erwärmt, Chlormethyl. Die rothe Lösung giebt, mit Aether geschüttelt, an letzteren eine Verbindung ab, welche beim Verdunsten desselben als strahlig krystallisirte Masse zurückbleibt. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether ungemein leicht löslich, löst sich dagegen nur schwierig in heissem und fast garnicht in kaltem, hoch siedendem Benzol. (1 Gr. der neuen Verbindung erfordert von dem soeben erwähnten Benzol zur Auflösung 3700—3800 CC. bei 14° und 550—580 CC. bei 80—85°.) Man reinigt die Substanz, indem man sie am Rückflusskühler längere Zeit mit Benzol auskocht, die erhaltene Lösung heiss abfiltrirt und krystallisiren lässt. Der Körper scheidet sich dabei in glänzenden, feinen, durchsichtigen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 127° zu einem klaren Oel, welches bei 113 bis 114° wieder erstarrt.

Bei der Analyse der Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_8	96	57.14	57.08	57.17	57.30	57.22	57.15
H_8	8	4.77	5.20	5.12	5.18	5.19	4.99
O_4	64	38.09	—	—	—	—	—
	168	100.00					

Sie wird dadurch als Alphahomoprotocatechusäure charakterisirt.

Die wässerige Lösung derselben wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt, diese Farbe wird dunkler, wenn man einige Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Natriumcarbonat oder Ammoniak hinzusetzt und geht bei allmählichem Zusatz von grösseren Mengen der genannten Reagentien durch Blau in Roth-Violett über. Die beschriebene Reaction stimmt daher mit derjenigen fast genau überein, welche Protocatechusäure unter gleichen Bedingungen giebt. Nur sind im ersteren Falle die Farbentöne in neutraler Lösung unbeständiger und heller, in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung tiefer als im letzteren Falle.

Wenn man eine wässerige Lösung der Alphahomoprotocatechusäure in der Kälte mit Silbernitrat versetzt, so tritt keine Veränderung ein; wenn man die Lösung aber erwärmt oder einen Tropfen Ammoniak hinzufügt, so wird sofort Silber ausgeschieden.

Alkalische Lösungen der Säure scheiden aus Fehling'scher Lösung nach kurzer Zeit Kupferoxydul ab; in diesem Verhalten, wie auch in dem gegen Silberlösung stimmt die Alphahomoprotocatechusäure mit der Protocatechusäure vollständig überein.

Wenn man an Stelle von Chlorwasserstoffsäure bei der Darstellung von Alphahomoprotocatechusäure aus Alphahomovanillinsäure Jodwasserstoffsäure anwendet, so gelingt es zwar leicht, das abgespaltene

Jodmethyl nachzuweisen, allein die gleichzeitig gebildete Alphahomoprotocatechusäure wird in diesem Falle so stark verharzt, dass ihre Reindarstellung die grössten Schwierigkeiten bietet.

Salze der Alphahomoprotocatechusäure.

Die Alphahomoprotocatechusäure ist eine starke Säure und bildet gut charakterisirte Salze. Die Theorie lässt drei Reihen verschiedener Salze voraussehen, welche entstehen müssen, je nachdem Wasserstoff im Carboxylrest, oder in diesem und einer der beiden, oder endlich in diesem und beiden am Benzolkern haftenden Hydroxylgruppen durch Metalle vertreten wird. Nur die Salze der ersten Art, welche wir im Gegensatz zu den secundären und tertiären (basischen) als primäre (neutrale) Salze bezeichnen wollen, scheinen beständig zu sein und leicht zu krystallisiren.

Die Kalium- und Natriumsalze entstehen, wenn man Lösungen der Säure mit den entsprechenden Mengen Kalium- und Natriumhydrat versetzt und bei möglichst niedriger Temperatur nahezu zur Trockne verdunstet. Man erhält dabei krystallinische Rückstande, welche in Wasser ungemein leicht löslich sind. Die Lösungen der basischen Alkalisalze nehmen bei längerem Stehen oder sofort beim Erwärmen eine tiefrothe Farbe an.

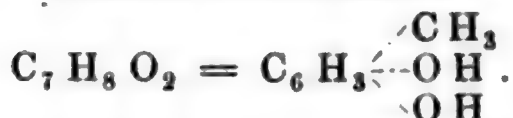
Ein krystallisirtes Ammoniaksalz, welches in Wasser ebenfalls leicht löslich ist, erhält man, wenn man die Säure in wenig concentrirtem Ammoniak auflöst und die Lösung vorsichtig eindampft.

Auch die Barium- und Calciumsalze, die primären wie die secundären und tertiären (die ersteren mit Barium- und Calciumcarbonat, die letzteren beiden mit den entsprechenden Mengen Barium- und Calciumhydrat dargestellt) sind in Wasser leicht löslich.

Wenn man eine concentrirte wässerige Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisirt und Zinksulfat hinzufügt, so scheidet sich ein krystallinisches Zinksalz aus; wenn man mit Kupfersulfat versetzt, so wird ein braunrothes Kupfersalz gefällt, welches sich bei Zusatz von Wasser mit gelbrother Farbe wieder auflöst. Es scheint dabei jedoch eine geringe Zersetzung einzutreten, da fast immer eine Abscheidung kleiner Mengen von Kupferoxydul beobachtet wurde.

Bleiacetat fällt aus wässerigen Lösungen der Säure ein krystallinisches, wahrscheinlich primäres Bleisalz, welches von verdünnter Essigsäure nicht aufgelöst wird. Hat man die Lösung vorher mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein basisches Bleisalz als voluminöser Niederschlag aus.

Homobrenzcatechin



$$C_7 H_8 O_2 = C_6 H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ OH \end{cases}.$$

Die Alphahomoprotocatechusäure musste durch Abspaltung von Kohlensäure in Homobrenzcatechin übergehen. Da diese Abspaltung bei der Protocatechusäure bereits erfolgt, wenn man diese Säure der trockenen Destillation unterwirft, so haben wir den gleichen Weg auch bei der Alphahomoprotocatechusäure einzuschlagen versucht. Dieselbe erwies sich jedoch unter diesen Bedingungen weit beständiger als die Protocatechusäure und sublimirte selbst bei raschem Erhitzen zum grössten Theil unzersetzt. Wir haben daher das primäre Calciumsalz der Alphahomoprotocatechusäure dargestellt und dieses in gleicher Weise wie das alphahomovanillinsaure Calcium trocken destillirt. Wir erhielten dabei ein farbloses, dickflüssiges Destillat, welches sich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löste. Aus den genannten Lösungsmitteln, selbst aus dem Benzol, schied sich die Verbinduung beim Verdunsten derselben stets als Syrup aus, welcher selbst bei wochenlangem Stehen nicht krystallinisch erstarrte.

Die obige Substanz kann ihrer Bildungsweise nach nur Homobrenzcatechin sein, welches bereits früher von Hugo Müller[1]) aus dem Kreosol dargestellt worden ist. Wir haben eine Analyse des Körpers unterlassen, weil aus den bisher erhaltenen kleinen Mengen die letzten Spuren von Wasser nicht wohl zu entfernen waren. Wir werden jedoch versuchen, eine grössere Menge darzustellen, namentlich um den Siedepunkt der Verbindung genau zu bestimmen.

Wir führen die Eigenschaften des Homobrenzcatechins schon jetzt an, weil wir sicher sein dürfen, eine reine, namentlich von anderen phenolartigen Körpern, wie sie im Buchenholztheerkreosot vorkommen, freie Substanz in der Hand zu haben. Homobrenzcatechin unterscheidet sich von Brenzcatechin im äusseren Aussehen wesentlich durch seine Nichtkrystallisirbarkeit, verhält sich aber gegen Reagentien, wie schon Hugo Müller gefunden hat, fast genau wie das letztere.

Wässerige Lösungen von Homobrenzcatechin sowohl, als auch von Brenzcatechin reduciren Fehling'sche und Silber-Lösung bereits in der Kälte. Durch Eisenchlorid werden beide grün gefärbt; die grüne Farbe der Lösungen erscheint durch einen zarten Niederschlag gelinde getrübt. Dieselbe geht bei allmählichem Zusatz verdünnter Soda- oder Ammoniaklösung durch Blau in Roth-Violett über. Bei diesen Reactionen des Homobrenzcatechins und des Brenzcatechins zeigt sich ein ähnlicher Unterschied wie bei den analogen Reactionen der Alphahomoproto-

[1]) Journal für Chemie und Pharmacie 1864, 703. Chem. News X, 269.

catechusäure und der Protocatechusäure. Die Farbentöne erscheinen nämlich bei dem Homobrenzcatechin in neutraler Lösung heller, in alkalischer Lösung dunkler als bei dem Brenzcatechin.

Wir stellen schliesslich die approximativen Löslichkeitsverhältnisse der von uns untersuchten Alphahomovanillinsäure, sowie einiger damit nahe verwandter Verbindungen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen in einer Tabelle zusammen.

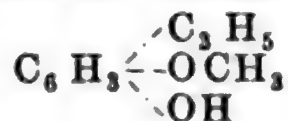
1 Gramm	löst sich in Cc. Wasser			
	bei 14°	bei 60°	bei 75–80°	bei 95–100°
Protocatechusäure . . .	53—55	10—10.5	3.5—3.7	—
Vanillinsäure	850—860	—	62—63	39—40
Alphahomovanillinsäure .	145—150	—	5.3—5.5	—
Acetolphahomovanillinsäure	650—700	—	40	11—12
Vanillin	90—100	—	20	—

Die obigen Löslichkeitsverhältnisse beziehen sich auf reine Verbindungen; es verdient dies bemerkt zu werden, da die Löslichkeit nicht unbeträchtlich verändert wird, wenn Verunreinigungen noch zugegen oder wenn mehrere der genannten Verbindungen gemeinschaftlich in einer Lösung vorhanden sind. So löst sich z. B. 1 Gr. Vanillinsäure in 850—860 Cc. reinem Wasser bei 14° und 39—40 Cc. bei 95—100°, dagegen schon in 650 resp. 29—30 Cc. einer gesättigten, wässerigen Lösung von Alphahomovanillinsäure bei den gleichen Temperaturen. Noch mehr wird die Löslichkeit der Protocatechusäure bei Anwesenheit von Alphahomoprotocatechusäure verändert.

Die letztere geht erst bei längerem Schmelzen mit Kaliumhydrat in Protocatechusäure über. So kommt es, dass auf diesem Wege direct aus Eugenol dargestellte rohe Protocatechusäure häufig Alphahomoprotocatechusäure enthält und dann nur äusserst schwierig und mit grossen Verlusten umzukrystallisiren ist.

Der Nachweis der Alphahomoprotocatechusäure in den Produkten von derartigen Schmelzoperationen gelingt, wenn man die gebildeten Säuren mit Benzol auskocht, von welchem Protocatechusäure nicht oder doch nur spurenweise gelöst wird.

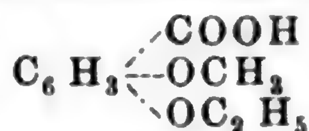
Erlenmeyer[1]) hat aus der Thatsache, dass Eugenol



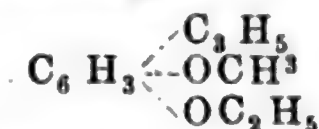
bei der Einwirkung stark oxydirender Agentien glatt auf in Koh-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 372 und 377.

lensäure, Essigsäure und Wasser umgewandelt wird, so wie aus der Bildung von Essigsäure und Aethylmethylprotocatechusäure



bei der Oxydation des Aethyleugenols



gefolgert, dass die Kohlenstoffseitenkette des Eugenols nach der Formel $CH{=}CH{-}CH_3$ zusammengesetzt sei. Er stützt sich dabei auf die Annahme, dass in einem Körper, welcher bei der Oxydation Essigsäure liefert, eine Methylgruppe präformirt enthalten sein müsse. Es lässt sich dagegen einwenden, dass bei der Oxydation z. B. von Acrylsäure, welche kein Methyl enthält, nichtsdesto weniger Essigsäure gebildet wird. Wir haben dennoch geglaubt, uns der Erlenmeyer'schen Ansicht anschliessen zu müssen, weil Aethyleugenol und wie es scheint auch andere Verbindungen des Eugenols sich leicht polymerisiren, weil Eugenol, sowie Aethyl- und Methyleugenol bei einer vorsichtigen Oxydation neben aromatischen Säuren (Vanillinsäure, Aethylmethylprotocatechusäure, Dimethylprotocatechusäure) auch die diesen Säuren entsprechenden Aldehyde liefern und weil die genannten Verbindungen sich in diesem Verhalten eng an die Glieder der Zimmtsäurereihe schliessen, deren Seitenkette analog der Erlenmeyer'schen Formel zusammengesetzt ist.

Das von uns nachgewiesene Entstehen von Alphahomovanillinsäure aus Eugenol ist dagegen mit der Erlenmeyer'schen Ansicht nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen. Es sind daher neue Versuche zu der Entscheidung der Frage erforderlich, ob das Eugenol vom Phenylpropylen $C_6H_5{-}CH = CH{-}CH_3$ oder vom Phenylallyl $C_6H_5{-}CH_2{-}CH = CH_2$ abzuleiten ist.

Unabhängig von dieser Frage darf man jedoch folgern, dass in dem Eugenol, da dasselbe glatt in Vanillinsäure [1]), die parahydroxylirte, methamethoxylirte Benzoësäure übergeführt werden kann, der Kohlenstoffseitenkette gegenüber das Hydroxyl in der Parastellung und das Methoxyl in der Metastellung steht.

Die beschriebene Elimination eines einzelnen Kohlenstoffatoms aus einer mehr als zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette einer aromatischen Verbindung ist, soviel wir wissen, der erste in dieser Richtung beobachtete Fall; wir werden daher versuchen, ob sich unter den von uns bei der Darstellung der Alphahomovanillinsäure eingehaltenen Bedingungen auch ein allmählicher Abbau anderer

[1]) Diese Berichte IX, S. 1278.

höher gegliederter, aromatischer Verbindungen erreichen lässt und zumal prüfen, ob so die Zimmtsäure in Alphatoluylsäure und das Anethol in die paramethoxylirte Toluylsäure übergeführt werden kann.

---

58. Ferd. Tiemann u. Herm. Herzfeld: Zur Darstellung des Paroxybenzaldehyds (Berichtigung).

Bei Angabe der Verhältnisse, welche man zweckmässig bei der Darstellung des Paroxybenzaldehyds aus Phenol, Alkali und Chloroform innehält, ist im vorigen Hefte dieser Berichte Seite 63 statt 20 Gr. Phenol fälschlich 10 Gr. Phenol gedruckt worden. — Wir glauben den erwähnten Druckfehler auf diesem Wege verbessern zu müssen.

---

59. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Chrysoïdins.
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXIII.)

Während der Ausarbeitung des Artikels: Anilinfarben für den Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends, wurde meine Aufmerksamkeit durch Herrn Dr. Martius auf einen neuen orangerothen Farbstoff gelenkt, welcher unter dem Namen „Chrysoïdin" seit Mitte des vorigen Jahres von der Firma Williams, Thomas und Dower in London auf den Markt gebracht, aber, wie es scheint, auch bereits von einigen continentalen Fabriken dargestellt wird. Da ich in der Literatur keine näheren Angaben über diese Substanz auffinden konnte, so wurden zur Ermittelung ihrer Natur einige Versuche angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen geführt haben.

Der Farbstoff, den ich von Hrn. Martius erhielt, ist eine schönkrystallisirte Substanz, welche alle Charaktere eines chemischen Individuums an sich trägt. Er besteht aus theilweise ziemlich gut ausgebildeten Krystallen von erheblichen Dimensionen mit stark glänzenden Flächen, so dass sich die Form ohne grosse Schwierigkeit wird bestimmen lassen. Im reflectirten Lichte erscheinen sie schwarzgrau und zeigen einen ins Grünliche spielenden Metallglanz, allein in geringerem Grade als die Mehrzahl der Anilinfarben. Im durchfallenden Lichte erscheinen dünne Krystalle tiefroth gefärbt, dickere Krystalle sind undurchsichtig. Zerrieben bilden sie ein rothes Pulver. Die Krystalle lösen sich ziemlich reichlich in kaltem, noch reichlicher in siedendem Wasser, mit Leichtigkeit in Alkohol. In Aether sind sie unlöslich. Die heiss gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten, zumal wenn etwas Säure zugesetzt wird, zu einer Gallerte, welche aus einer verfilzten Masse haarfeiner Nadeln besteht. Häufig

ist diese Masse von grösseren Krystallen, wie sie oben beschrieben wurden, durchsetzt. Wenn man verdünntere Lösungen, zumal in Gegenwart einer gewissen Menge Salzsäure krystallisiren lässt, so gelingt es oft ausschliesslich ausgebildetere, grauschwarze Krystalle zu erhalten, welche sich indessen gewöhnlich nadelförmig aggregiren. Am leichtesten entstehen gut ausgebildete Krystalle, wenn man die krystallinische Masse in heissem Alkohol löst und die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die Lösungen sind tief orangeroth gefärbt und zeigen eine bemerkenswerth tinctoriale Kraft. Auf Zusatz von Salzsäure nehmen sie einen Stich ins Carmoisinrothe an.

Der in dem Handel vorkommende Farbstoff ist ein nahezu reiner Körper. Die Analyse, mit dem einmal umkrystallisirten, bei 100⁰ getrockneten Product, angestellt, zeigte, dass hier ein Chlorhydrat von der einfachen Formel

$$C_{12}H_{12}N_4, HCl$$

vorlag.

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV. [1]
C_{12}	144	57.94	57.49	—	—	—
H_{13}	13	5.23	5.66	—	—	—
N_4	56	22.54	—	22.34	—	—
Cl	35.5	14.29	—	—	14.37	14.04
	248.5	100.00.				

Diese Formel fand in der Analyse eines schönen, carmoisinrothen Platinsalzes, welches durch Eingiessen von Platinchlorid in eine warme verdünnte, wässerige Lösung des käuflichen Chlorhydrats erhalten wurde, Bestätigung. Der Formel

$$2(C_{12}H_{12}N_4, HCl), PtCl_4$$

entsprechen 23.6 pCt. Platin. Die Analyse des bei 100⁰ getrockneten Salzes ergab 23.76 pCt. Platin.

Die in dem Chlorhydrat enthaltene Base lässt sich mit Leichtigkeit, sowohl durch Natronlauge als auch durch Ammoniak in Freiheit setzen. Sie scheidet sich als eine hellgelbe, flockige Masse aus, welche in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich ist. Sie krystallisirt lange nicht so leicht, wie ihre Salze. Die besten Krystalle werden beim langsamen Erkalten einer siedenden wässerigen Lösung erhalten. Auf diese Weise bilden sich kleine Krystallfäden, welche sich gewöhnlich in einer sehr characterischen Weise halbkreisförmig umbiegen. Die Base schmilzt bei 110⁰. Mit Salzsäure erzeugt sie wieder das ursprüngliche Salz.

Mit Salpetersäure entsteht ein ganz ähnliches, in rothen Nadeln krystallisirendes Nitrat.

[1]) In III wurde das Chlor durch Glühen mit Kalk, in IV nach dem Ausfällen der Base mittelst Ammoniak durch directe Fällung mit Silbernitrat bestimmt.

Versucht man die oben gegebene Formel zu interpretiren, so ist man zunächst auf ein diamidirtes Azobenzol hingewiesen:

$$C_{12}H_8(NH_2)_2N_2 = C_{12}H_{12}N_4.$$

Hiermit treten aber auch alsbald Beziehungen zu wohlbekannten Körpern zu Tage, nämlich zu dem einfach amidirten und dreifach amidirten Azobenzol, welche beziehungsweise das von den HH. Griess und Martius [1]) studirte Anilingelb und, nach Griess und Caro [2]), den Hauptbestandtheil des von Hrn. Martius entdeckten Phenylenbrauns darstellen.

Monoamidoazobenzol	$C_{12}H_9(NH_2)N_2 = C_{12}H_{11}N_3$	Anilingelb.
Diamidoazobenzol	$C_{12}H_8(NH_2)_2N_2 = C_{12}H_{12}N_4$	Chrysoïdin.
Triamidoazobenzol	$C_{12}H_7(NH_2)_3N_2 = C_{12}H_{13}N_5$	Phenylenbraun.

Der neue Farbstoff liegt also zwischen den beiden altbekannten geradezu in der Mitte, und in der That stellt sich auch die Tinte des Chrysoïdins zwischen die des mono- und triamidirten Azobenzols. Auch der Habitus des Chrysoïdinchlorhydrats erinnert lebhaft, sowohl im Aussehen der Krystalle, als auch durch das Rothwerden der Lösungen auf Zusatz von Säuren, an die Monoamidoverbindung.

Nach diesen Andeutungen schienen verschiedene Wege zur Darstellung des Chrysoïdins vorgezeichnet. Ein Diamidoazobenzol war bisher nicht bekannt; wohl hielt man früher das von Gerhardt und Laurent entdeckte, durch Amidirung des Dinitroazobenzols erhaltene Diphenin für Diamidoazobenzol, allein Fräulein Lermontoff [3]) hat vor einiger Zeit durch eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung gezeigt, dass das Diphenin nicht

$$C_{12}H_{12}N_4 \text{ sondern } C_{12}H_{14}N_4$$

also die Hydroverbindung ist. Wenn man bedenkt, wie leicht Hydroazobenzol durch Oxydation, selbst an der Luft, in Azobenzol verwandelt wird, so lag der Gedanke nahe, das Chrysoïdin durch Oxydationsmittel aus dem Diphenin zu gewinnen. Dieser Versuch ist indessen ohne Erfolg geblieben.

Ein zweites, bereits bekanntes, hydrirtes Diamidoazobenzol ist das von Haarhaus [4]) durch Reduction des Nitranilins (vom Schmelzp. 108°) mittelst Natriumamalgam gewonnene, sogenannte Hydrazoanilin. Allein auch diese Verbindung geht bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln nicht in Chrysoïdin über.

Einen besseren Erfolg schien die directe Anlehnung an die Darstellungsweise des Monoamido- und Triamidoazobenzols zu versprechen. Erstere Verbindung, das Anilingelb, wird bekanntlich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin, letztere, das Phenylenbraun,

---

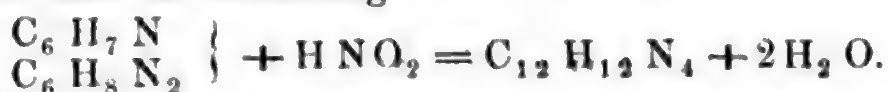
[1]) Martius und Griess, Monatsber. der Berl. Akad. 1865, 633.
[2]) Griess und Caro, Zeitschr. für Chem. 1867, 278.
[3]) Lermontoff, diese Ber. 1872, 231.
[4]) Haarhaus, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 162.

durch Behandlung des Phenylendiamins, und zwar der durch Reduction des Dinitrobenzols vom Schmelzpunkt 86° gewonnenen Modification, mit demselben Agens, erhalten.

$$2C_6H_7N + HNO_2 = C_{12}H_{11}N_3 + 2H_2O$$

$$2C_6H_8N_2 + HNO_2 = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O.$$

Das Chrysoïdin konnte das Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine Mischung von Anilin und Phenylendiamin sein, entstanden nach der Gleichung



$$\left.\begin{matrix} C_6H_7N \\ C_6H_8N_2 \end{matrix}\right\} + HNO_2 = C_{12}H_{12}N_4 + 2H_2O.$$

Der Versuch schien diese Voraussetzung bestätigen zu wollen Denn als ein Strom von salpetriger Säure durch die Mischung von Anilin und Phenylendiamin strich, nahm die Lösung alsbald die charakteristische, tiefrothe Färbung der Chrysoïdinsalze an; allein obwohl der Versuch in mehrfacher Weise abgeändert wurde, indem man mit Lösungen von verschiedenen Concentrationsgraden und bei verschiedenen Temperaturen arbeitete, auch statt der freien Säure Nitrite anwendete, so gelang es doch nicht, auf diese Weise Krystalle aus Chrysoïdin darzustellen. Stets bildeten sich Gemenge von Anilingelb und Phenylenbraun und der Grund ist nicht schwer einzusehen. Das Phenylendiamin ist so ausserordentlich empfindlich gegen salpetrige Säure, dass es in Phenylenbraun übergegangen ist, ehe noch das Anilin angefangen hat, sich zu verändern.

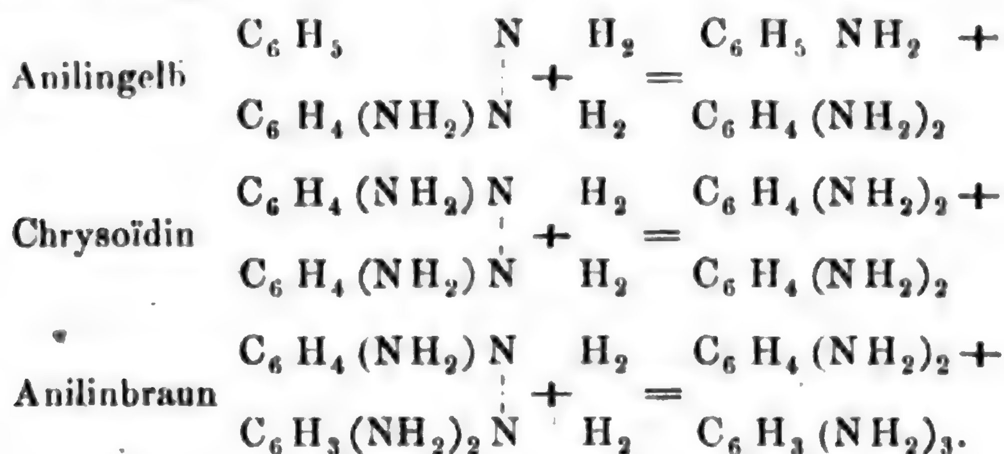
Hiermit war aber auch der Weg angedeutet, den Versuch in der geeigneten Weise zu modificiren. Leitet man einen Strom von salpetriger Säure durch eine alkoholische Lösung von Anilin, so setzen sich, wie man aus den schönen Untersuchungen von Griess weiss, bald Krystalle von Diazoamidobenzol ab, welche theilweise in das isomere Amidoazobenzol übergehen. Versetzt man die Flüssigkeit in diesem Stadium mit Phenylendiamin, so verändert sich die Farbe derselben nicht; fährt man aber mit dem Einleiten fort, bis die Anfangs gebildeten Krystalle sich wieder lösen, so entsteht auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Phenylendiamin alsbald die tieforangegelbe Färbung des Chrysoïdins. Am auffallendsten gestaltet sich der Versuch, wenn man die durch den Ueberschuss von salpetriger Säure dunkelgewordene Flüssigkeit mit Wasser vermischt und in die auf diese Weise nahezu farblos gewordene Lösung Phenylendiamin eingiesst. Augenblicklich erfolgt die tiefrothe Färbung und es setzen sich, wenn die Lösungen einigermassen concentrirt sind, auch sehr bald Krystalle von salpetersaurem Chrysoïdin ab. Die mit überschüssiger salpetriger Säure behandelte, alkoholische Lösung von Anilin enthält aber salpetersaures Diazobenzol und es war mithin die Reaction nach der Gleichung:

$$C_6H_4N_2, HNO_3 + C_6H_8N_2 = C_{12}H_{12}N_4, HNO_3$$

verlaufen. In der That lieferte denn auch auf die gewöhnliche Weise

durch Aufleiten von salpetriger Säure auf einen Krystallbrei von Anilinnitrat bis zur Lösung dargestelltes salpetersaures Diazobenzol auf Zusatz von Phenylendiamin sofort in reichlicher Menge einen tiefrothen Niederschlag von Chrysoïdinnitrat. Derselbe wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und schliesslich die Base mittelst Ammoniak aus der heissen Lösung des Nitrats abgeschieden. So wurde eine gelbe krystallinische Masse erhalten, welche alle Eigenschaften der aus dem Handelsproduct gewonnenen zeigte. Namentlich wurden beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wieder die eigenthümlich gekrümmten Krystalle beobachtet. Zum Ueberfluss wurde die Base in das Chlorhydrat übergeführt, und aus diesem ein dem schon oben beschriebenen vollkommen ähnliches Platinsalz dargestellt, welches bei der Analyse 23.77 pCt. Platin gab, die Theorie verlangt 23.60 pCt.

Noch mag hier erwähnt werden, dass sich, wie zu erwarten stand, das Chrysoïdin bei der Einwirkung reducirender Agentien — der Versuch wurde mit Schwefelammonium in geschlossener Röhre bei 150° angestellt, in Phenylendiamin verwandelt. Anilingelb (Amidoazobenzol) liefert bekanntlich nach den Versuchen von Griess und Martius gleichzeitig auch Anilin; das Anilinbraun (Triamidoazobenzol) ist bis jetzt in der angedeuteten Richtung nicht untersucht worden, allein es wird voraussichtlich in ein Gemenge von Phenylendiamin und Triamidobenzol übergehen.



Anilingelb
$$\begin{matrix} C_6H_5 & N \\ C_6H_4(NH_2) & N \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5\,NH_2 + \\ C_6H_4(NH_2)_2 \end{matrix}$$

Chrysoïdin
$$\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) & N \\ C_6H_4(NH_2) & N \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4(NH_2)_2 + \\ C_6H_4(NH_2)_2 \end{matrix}$$

Anilinbraun
$$\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) & N \\ C_6H_3(NH_2)_2 & N \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4(NH_2)_2 + \\ C_6H_3(NH_2)_3. \end{matrix}$$

In der Darstellung des Chrysoïdins hat die Farbenindustrie in glücklichster Weise eine Reaction verwerthet, auf welche Griess im Laufe seiner klassischen Untersuchungen über die Diazokörper bereits mehrfach hingewiesen hat. Aus diesen Untersuchungen weiss man, dass die Diazoverbindungen Amine und Amide fixiren. So entsteht durch die Anlagerung von Anilin an das Diabenzol das Anilingelb, durch Anlagerung von Amidobenzoesäure eine aus gleichen Moleculen zusammengesetzte Verbindung beider Körper. Mit Diaminen scheint indessen Griess keine Versuche angestellt zu haben.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass man eine ganze Reihe von dem Chrysoïdin analogen Farbstoffen gewinnt, wenn

man nach dem oben angegebenen Verfahren andere Monamine und Diamine miteinander vereinigt, wenn man also statt des Phenylendiamins, Toluylendiamin und andere Diamine auf Diazobenzol einwirken lässt und wenn man auch überdies das Diazotoluol, Diazoxylol etc. in Mitleidenschaft zieht. Von den zahlreichen so bildbaren Körpern ist beispielsweise einer etwas näher untersucht worden, nämlich der durch Behandlung von Diazotoluol (aus Paratoluidin dargestellt) mit Toluylendiamin vom Schmelzpunkt 99^0 gewonnene. Was die Darstellung dieser Verbindung anlangt, so genügt es auf das, was über das Chrysoïdin gesagt worden ist, hinzuweisen. Der der Toluylreihe angehörige Farbstoff ist womöglich noch schöner als das Chrysoïdin. Jedenfalls ist die Krystallisationsfähigkeit der Salze, ganz besonders aber der freien Base eine entschieden grössere. Die durch wässeriges Ammoniak aus der siedenden, alkoholischen Lösung des Chlorhydrats ausgeschiedene Base krystallysirt beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen orangegelben, gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 183^0. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich selbst in siedendem Wasser.

Um die Zusammensetzung des in schönen rothen Nadeln krystallisirenden Chlorhydrats

$$C_{14}H_{16}N_4 . HCl$$

durch eine Zahl festzustellen, wurde das Platinsalz dargestellt. Es gleicht dem des Chrysoïdins, nimmt aber beim Trocknen im Wasserbade eine ziemlich dunkele Farbe an. Das bei 100^0 getrocknete Salz enthält 21.95 pCt. Platin. Ein der oben für das Chlorhydrat gegebenen Formel entsprechendes Platinsalz verlangt 22.12 pCt. Platin.

Noch mag hier eine Beobachtung Platz finden, welche gelegentlich dieser Versuche mehrfach gemacht wurde. Das isomere Phenylendiamin, welches man durch weitere Amidirung des aus Anilin dargestellten Nitranilins erhält, liefert beim Zusammentreffen mit Diazobenzol keine Spur eines Farbstoffes. Es knüpfen sich an diese Beobachtungen einige Folgerungen, auf welche ich bei einer andern Gelegenheit zurückzukommen denke. Das dritte Phenylendiamin stand mir leider im Augenblick nicht zur Verfügung.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne mit lebhaftem Danke der umsichtigen und werkthätigen Hülfe zu gedenken, welche mir Hr. Dr. R. Bücking, ein auf allen Gebieten der Tinctorial-Chemie erfahrener junger Chemiker, bei der Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet hat.

Correspondenzen.

60. R. Gerstl, Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

686. J. T. Way, London. „Lösliche Kalkphosphate."

Datirt 24. Februar 1875. [1])

Roher phosphorsaurer Kalk wird mit zwei Aequivalenten Salzsäure von 25 pCt. Gehalt zu einem Brei angerührt. Nach etwa zwei Tage Stehenlassen ist die Masse in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des Sandes und dergleichen Beimengungen. Sobald eine Probe der Masse diese Löslichkeit zeigt, wird der Brei mit 5 bis 15 pCt. seines Gewichtes Wasser, dem zuweilen eine ganz geringe Menge Salzsäure zugesetzt worden, behandelt. Nach einigen Stunden scheiden sich Krystalle von Kalk-Chlorophosphat (Verbindung von Chlorcalcium und saurem phosphorsauren Kalk) aus, und die Flüssigkeit ist hauptsächlich Chlorcalciumlösung, enthält aber auch etwas lösliches Phosphat. Die Krystalle werden ausgeschöpft, abtropfen gelassen und mit Wasser, weniger als erforderlich um sie zu lösen, behandelt; das Wasser löst viel grössere Mengen vom Chlorcalcium als vom Kalkmonophosphat, und wiederholte derartige Behandlung mit Wasser liefert somit ein von Chlorcalcium ziemlich freies Phosphat.

Das in den verschiedenen Chlorcalciumlösungen enthaltene Phosphat wird mittelst Kreide niedergeschlagen und der Niederschlag dem zu verarbeitenden Rohphosphate zugesetzt.

687. T. E. Hardy, Battersea bei London. (H. R. Minns, Chambli Canton, Canada.) „Künstliches Leder."

Datirt 25. Februar 1875.

704. J. H. Johnson, London. (*La Société financière de Paris*, Paris.) „Alaun-Gewinnung."

Datirt 25. Februar 1875.

Die hier patentirte Modification der üblichen Darstellung von Alaun aus Alaunstein besteht im Substituiren von Schwefelsäure, oder Alaunlösung, oder einer Mischung beider, für Wasser zum Ausziehen des Alauns aus dem calcinirten Alaunstein.

Die folgenden Mischungsverhältnisse liefern ein reines, insbesondere von Eisen beinahe ganz freies Produkt:

100	Theile	calcinirter Alaunstein,
1500	-	Wasser,
50	-	Schwefelsäure.

713. D. G. Fitzgerald, London. „Gewinnung verschiedener Metalle aus ihren Erzen."

Datirt 26. Februar 1875.

Die gepulverten Erze werden mit Salpetersäure übergossen und durch die erwärmte Mischung leitet man einen Strom atmosphärischer Luft. Die flüchtigen Produkte werden in geeigneten Vorlagen aufgefangen.

726. W. F. Pitchford, London. „Lösen von Harzen."

Datirt 27. Februar 1875. P. P.

---

[1]) Vergl. Pat. Spec. 1851/1871. Diese Berichte, V, 228.

739. J. M. Richards, London. (D. F. Packer, Mystic River, Connect., V. St.) „Künstliches Feuermaterial."
Datirt 1. März 1875.

742. J. H. Johnson, London. (R. Taetz, Moskau, Russl.) „Gelatinkapseln für Medicamente."
Datirt 1. März 1875.

746. J. White, London. „Darstellung chromsaurer Alkalien."
Datirt 1. März 1875.

Verbesserung des üblichen Verfahrens, demzufolge man Chromerz, Kalk und Potasche oder Aetzkali bis zur Ueberführung in Chromat calcinirt. Die Potasche wird durch das viel billigere Glaubersalz ersetzt, und das zu rasch erfolgende Schmelzen des Glaubersalzes — womit die Oxydation aufhört — wird durch Zusatz grossen Ueberschusses — vier- bis fünfmal die zur Zersetzung des Glaubersalzes theoretisch erforderliche Menge — von Kalk verhindert.

768. S. L. Crocker, Staat Massach., V. St. „Ausschmelzen von Kupfererzen."
Datirt 2. März 1875.

Zweck dieses Verfahrens ist die Gewinnnng von Kupfer, frei von dem mit selbem im Erze enthaltenen Arsen und Antimon. Dies wird durch Zusatz von Zink oder einer Zink enthaltenden Legirung zu dem auszuschmelzenden Erze erreicht; das sich verflüchtigende Zink nimmt die beiden genannten Metalle mit sich fort.

Das Verfahren ist auch in der Raffination von Rohkupfer anwendbar.

796. Elise Lawrance, Broadclist, Grafsch. Devon, Engl. „Composition zur Entfernung von Hühneraugen."
Datirt 4. März 1875.

807. C. Elcock, Manchester. „Künstliche Thierkohle."
Datirt 4. März 1875. P. P.

810. S. H. Johnson, Stratford bei London. „Darstellung von Glucose."
Datirt 4. März 1875.

815. A. M. Clark, London. (A. Le Marquand, Paris.) „Silberweisse Legirung."
Datirt 4. März 1875. P. P.

827. J. Scoffern, Willesden bei London, und G. Tidcombe jun., Watford, Grafsch. Hert., Engl. „Papierbrei."
Datirt 5. März 1875.

882. P. Jensen, London. (F. Sartorius, Göttingen.) „Waage für analytische Bestimmungen."
Datirt 10. März 1875.

894. W. E. Newton, London. (H. Berrens, Paris.) „Gewinnung von Quecksilber aus seinen Erzen."
Datirt 10. März 1875. P. P.

897. F. C. Danvers, Ealing bei London, und J. H. Landon, London. „Künstliches Feuermaterial."

Datirt 11. März 1875.

903. F. H. Mc.'Leod, Glasgow. „Mittel zur Vertilgung von thierischen Parasiten."

Datirt 11. März 1875.

Talg	21	Theile,
leichtes Theeröl	24	-
gelbes -	10	-
Aetznatronlauge (40° Tw.)	29	-
Harz	8	-
Carbolsäure	5	-
Cresylsäure	3	-

906. H. Deacon, Widnes. „Darstellung von Chlor."

Datirt 11. März 1875.

Diesem Patente zufolge wird für das Salzsäuregas im bekannten Deacon'schen Processe Kochsalz substituirt; natürlich wird der mechanische Theil des genannten Processes den neuen Bedingungen angepasst. Das entstehende und sich verflüchtigende Kupferchlorid wird in mit Thonstücken gefüllten Schachten aufgefangen.

977. G. D. Mease, South Shields, England, „Darstellung von Glaubersalz."

Datirt, 16. März 1875.

Höchst unbedeutende Aenderungen im mechanischen Theile des Hargreaves-Robinson-Processes.

988. S. S. Lewis, Boston, V. St., und A. Copie. London, „Seife."

Datirt, 17. März 1875, P. P.

1027. W. Radeke, London, „Künstliches Feuermaterial."

Datirt, 19. März 1875.

1031. T. Holliday, Huddersfield, Engl. „Darstellung von Alizarin."

Datirt, 20. März 1875.

1038. F. Versmann, London. „Farbstoff."

Datirt, 20. März 1875.

Patentinhaber trennt den in der Rosanilinfabrikation als Nebenprodukt auftretenden gelben Farbstoff, Chrysotoluidin genannt, durch Behandeln der Rohmasse mit leichtem Petroleum, in welchem der gelbe Farbstoff löslich ist.

1052. F. W. Dahne, Swansea, England. „Verwerthung von Hochofenschlacke."

Datirt, 22. März 1875.

1054. J. J. Bodmer und L. R. Bodmer, London. „Verwerthung von Hochofenschlacke."

Datirt, 23. März 1875.

1070. W. H. Hunstone, Salford, und J. Thorpe, Farnwouth, England. „Künstliches Leder."

Datirt, 24. März 1875. P. P.

1083. J. N. Lessware, London. „Glucose."
Datirt, 24. März 1875. P. P.

1094. J. B. C. H. Petitdidier, St. Denis bei Paris. „Färben von Seide."
Datirt, 25. März 1875.

Da die Seide durch Wasser ihre eigenthümliche Elasticität verliert, wird der Gebrauch von Alkohol, Benzin, Schwefelkohlenstoff oder Aether als Lösungsmittel für die in Anwendung kommenden Farbstoffe vorgeschlagen.

Als Beize wird eine Lösung von 6 Pfund Harz und 3½ Unzen Stearinsäure in 7 Pinten Benzin empfohlen.

Nach dem Färben wird das Zeug oder Garn getrocknet, mit Dampf behandelt und dann einigemal durch ein Benzinbad passiren lassen — dies letztere, um das Harz und Fett der Beize zu entfernen.

1126. D. R. Gardner, Glasgow. „Behandlung von Holzstämmen".
Datirt 27. März 1875.

1136. R. F. Smith, Greenock bei Glasgow. „Zucker-Raffination".
Datirt 29. März 1875.

Der zerkleinerte Rohzucker wird in luftdichten Kästen, deren Böden mit einer luftverdünnten Kammer verbunden sind, einige Minuten lang der Wirkung von Wasserdampf ausgesetzt, wodurch alle Unreinigkeit ausgewaschen wird und sich als Syruplösung in der Kammer ansammelt.

1165. S. Hallsworth und R. Bailes, Lunds. „Reinigung von Leuchtgas".
Datirt 31. März 1875. P. P.

1169. A. Bennet, London. „Galvanische Batterie".
Datirt 31. März 1875.

1170. J. G. Tongue, London (A. Gannal, Paris). „Concentrirte Nahrungsstoffe".
Datirt 31. März 1875. P. P.

1192. J. Lynam, Manchester. „Werkzeug-Stahl".
Datirt 2. April 1875.

Legirung von grauem Gusseisen und Wolfram, — ein Theil des Letzteren auf 144 Theile des Ersteren.

1195. F. G. Whitwham, London (F. A. Bonnefin, Insel Mauritius). „Behandlung von Cloakenstoffen".
Datirt 2. April 1875. P. P.

1216. W. E. Newton, London (A. Lindermann, Breslau). „Behandlung von Cloakenstoffen".
Datirt 3. April 1875. P. P.

1219. H. W. Hart, London. „Biscuits".
Datirt 3. April 1875.

1230. G. Clark, London. „Asphaltpflaster".
Datirt 5. April 1875. P. P.

1236. F. Wirth, Frankfurt a. Main (G. Schwanhäusser, Nürnberg). „Schreibstifte".
Datirt 6. April 1875. P. P.

1259. M. T. Labbé, Paris. „Material für künstliche Zähne".
Datirt 7. April 1875. P. P.

1276. M. Zingler, London. „Behandlung nicht flüchtiger Oele".
Datirt 8. April 1875.

Rhicinusöl, oder sonst ein schweres Oel, wird mit 5 bis 10 pCt. Tetrachlorkohlenstoff vermengt, um es trockenbar zu machen. Kochen mit 2½ bis 5 pCt. Anthracen führt zu gleichem Resultate.

1305. C. D. Abel, London (C. M. Tessié du Motay, Paris). „Bleichen von Eichenseide".
Datirt 10. April 1875. P. P.

1323. H. Gaskell, jun., Widnes. „Alkalifabrikation."
Datirt 12. April 1875.

Im gegenwärtig üblichen Verfahren werden Glaubersalz, Kalk und Kohle zu gleicher Zeit auf den Heerd eingetragen; es wird nun vorgeschlagen, das Glaubersalz zuerst zum Sintern zu bringen und demselben nachher die beiden andern Materialien zuzusetzen.

1335. W. Morgan-Brown, London (Harding und Johnson, Paris). „Behandlung von Cloakenstoffen".
Datirt 13. April 1875. P. P.

1343. V. Felice, Rom. „Entfernung von Kesselstein und Verhütung der Bildung desselben".
Datirt 14. April 1875.

Für je 10 Pferdekräfte setze man dem Kesselwasser 1 Kilo Catechu, 50 Gramm Salmiak und 75 Gramm Sumach zu.

1397. H. H. Murdoch, London (M. L. Honnaij, Chatelmeau, Belgien), „Verwerthung ausgenützter Gerberlohe".
Datirt 16. April 1875.

Die Lohe wird getrocknet und auf Leuchtgas destillirt.

1419. J. Steiner, Dublin. „Behandlung von Blut für Düngzwecke".
Datirt 19. April 1875.

Das zu trocknende Blut wird mit 1—5 pCt. Eisenchlorid vermengt, um ihm den Geruch zu benehmen.

1455. P. Spence bei Manchester. „Mineraldünger".
Datirt 21. April 1875.

Unbedeutende Modification des Patentes 1676/1870 [1]).

1458. C. Kingsford, Fulham bei London. „Künstliches Feuermaterial".

---

[1]) Diese Ber. IV, 133.

1484. J. H. Johson, London (H. O. P. Lissagaray, Pantin, Frankr.) „Dünger“.

Datirt 22. April 1875.

Leder, Horn und dergl. wird der trockenen Destillation unterworfen unter allmäligem Erhöhen der Temperatur bis auf 215°, bei welchem Grade die schon bei 180 syrupartig gewordene Masse kocht. Beim Abkühlen trocknet dieselbe zu einer harten, in Wasser ein wenig löslichen Substanz, die pulverisirt und mit Kalk, Ammonsulfat und Kalkphosphat vermengt wird.

1502. J. Brock, Widnes. „Mechanische Zubereitung von Kochsalz“.

Datirt vom 23. April 1875.

Das Salz wird in poröse Blöcke geformt, um im Hargreaves-Robinson-Processe zur Verwendung zu kommen.

1505. H. W. Cook, London. „Reinigung von Leuchtgas“.

Datirt 23. April 1875. P. P.

1549. J. Young, Silvertown, Essex, Engl. „Verfertigung wasserdichter Zeuge“.

Datirt 27. April 1875.

1576. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes. „Darstellung von Glaubersalz“.

Datirt 29. April 1875.

Aenderungen im mechanischen Theile des bekannten Verfahrens. Unter Anderem werden zum Abführen des Salzsäuregases eiserne Röhren, anstatt gemauerter Kanäle vorgeschlagen.

1584. C. A. Martius, Berlin. „Färben und Drucken von Zeugen.“

Datirt 29. April 1875. P. P.

1595. E. T. Hughes, London. (M. E. Bergius, Mannheim.) „Verwerthung von Hohofenschlacke.“

Datirt 30. April 1875. P. P.

1604. A. M. Clark, London. (W. J. S. Grawitz, Paris.) „Darstellung von Zinnober.“

Datirt 30. April 1875.

Queckailberoxyd wird in der Kälte und unter Ausschluss von Licht in einer wässerigen Lösung eines unterschwefligsauren Salzes gelöst, der Lösung ein wenig Salmiak zugesetzt, und die Mischung bis zum Niederfallen des rothen Schwefelquecksilbers erwärmt. Das Präcipitat wird erst mit Wasser, dann mit Natron und schliesslich mit Salpetersäure gewaschen.

1620. A. M. Clark, London. (W. J. S. Grawitz, Paris.) „Darstellung von Anilinschwarz.“

Datirt 1. Mai 1875.

Ein Eisenoxydsalz wird mit Anilinöl erwärmt und der entstehenden dicken Flüssigkeit wird eine angesäuerte Lösung von Kalibichromat zugesetzt. Der Niederschlag wird erst mit reinem Wasser, dann mit alkalisch gemachtem ausgewaschen.

Handelt es sich um Bedrucken von Zeugen, so druckt man mit einer Mischung obiger Substanzen und einem Klebemittel (Stärke, Gummi u. s. w.) und entwickelt in der Trockenkammer.

Statt des Eisensalzes kann das Salz irgend eines Metalles, das in zwei Oxydationsstufen auftritt, genommen werden.

1632. H. Deacon, Widnes. „Chlorfabrikation."
Datirt 3. Mai 1875.

Im bekannten Deacon'schen Processe werden die Ziegelstücke durch ausgebrannte Schwefelkiesrückstände ersetzt.

1637. J. Siemens, Dresden. „Härten von Glas."
Datirt 3. Mai 1875.

Bezieht sich auf den mechanischen Theil des bekannten Processes. Unter Anderem werden die zu härtenden Gegenstände vorgewärmt, bevor sie in den eigentlichen Erhitzungsofen gelangen; der Letztere steht direct mit dem Abschreckbade in Verbindung.

1638. E. Sonstadt, London. „Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid."
Datirt 3. Mai 1875. P. P.

1667. J. Hopkinson, Bradford, England. „Reinigung von Fett."
Datirt 5. Mai 1875.

1680. J. Deere, Brigston, England. „Künstliches Feuermaterial."
Datirt 5. Mai 1875. P. P.

1685. H. Leadbetter, Homerton bei London. „Nichtleitender Ueberzug für Dampfkessel u. s. w."
Datirt 6. Mai 1875.

1694. J. Whitley, Roundhay, Grafsch. York, England. „Reinigung von Leuchtgas."
Datirt 6. Mai 1875. P. P.

1704. P. und J. M. Spence, Newton Heath bei Manchester. „Gewinnung roher schwefelsaurer Thonerde."
Datirt 7. Mai 1875.

Bauxit wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure digerirt als erforderlich, um die Thonerde und das Eisen im Bauxit in die entsprechenden Sulfate überzuführen.

1712. C. Heinzerling und G. Mc. Gowan, Glasgow. „Oxydiren von Anthracen."
Datirt 8. Mai 1875.

Das rohe Anthracen wird mittelst Schwefelkohlenstoff gereinigt und dann mit einem Ueberschuss von Bleichkalk und ein klein wenig Wasser und mit oder ohne Salzsäure einige Zeit lang erhitzt. Das absublimirte Anthrachinon mag auf eine der üblichen Weisen zu Alizarin verarbeitet werden.

Das gewonnene Alizarin wird mit Cyankalium oder Schwefelcyankalium behandelt, wodurch sein Ton verbessert wird.

1714. J. Mactear, Glasgow. „Sodafabrikation."
Datirt 8. Mai 1875.

Die Mutterlösungen von Aetznatron werden mit Kohlensäure behandelt bis alles kaustische Natron in Soda übergegangen ist, und Eisen, Thonerde und Kieselsäure gefällt worden sind. Die abgezogene Sodalösung wird bis auf den Krystallisationspunkt eingedampft.

1723. J. C. Stevenson, South Shields, Grafsch. Durham, England. „Darstellung von Glaubersalz."
Datirt 8. Mai 1875.

1724. A. Manbré, jun., Liverpool. „Gewinnung von Glucose für Brauzwecke."
Datirt 8. Mai 1875.

1739. D. Spill, Homerton bei London. „Behandlung von Schiessbaumwolle."
Datirt 11. Mai 1875.

Die Wolle wird mit Alkohol ausgewaschen (um letzte Spuren von Wasser zu entfernen) und dann in einer Mischung von

250	Theilen	Alkohol,
250	-	flüssigem Kohlenwasserstoff (Siedep. 100 bis 205°),
150	-	Aether,
10	-	Nitrobenzol,
53	-	Kampher,

gelöst. Das Lösungsmittel wird abdestillirt und die zurückbleibende, zähe, teigige Masse wird zwischen Walzen zu Bändern u. s. w. gepresst.

1752. S. Hallsworth und R. Bailes, Leeds. „Reinigung von Leuchtgas."
Datirt 11. Mai 1875.

1758. M. Prentice, jun., Stowmarket, England. „Behandlung natürlicher Thonerdephosphate."
Datirt 11. Mai 1875.

Das Rohmaterial wird mit Aetznatron behandelt oder mit Glaubersalz und Kohle geglüht, um in den löslichen Zustand überführt zu werden.

1764. E. T. Hughes, London. (Bartels und Freise, Göttlingen, Hannover.) „Färben von Geweben."
Datirt 11. Mai 1875. P. P.

1776. L. Ludolph, Crouch End bei London. „Entfernung von Kesselstein."
Datirt 13. Mai 1875.

Ein Gemenge von

2	Unzen	Leim,
8	-	Aetznatron,
8	-	Glaubersalz,
8	-	Kreide,
8	-	Kochsalz,

soll alle Incrustation leicht wegschaffen.

1803. R. Lansdale, Manchester. „Zeug-Appretur."
Datirt 14. Mai 1875. P. P.

1807. O. C. D. Ross, London. „Gewinnung von Schwefel aus Schwefelmetallen."
Datirt 14. Mai 1875.

1837. H. Löwenberg, Charlottenburg bei Berlin. „Imitationsleder und Substitut für Holz."
Datirt 19. Mai 1875.

1839. J. Brennand, Manchester. „Farbstoff."
Datirt 19. Mai 1875. P. P.

1844. G. F. Snelling, London. „Dünger aus thierischen Abfällen."
Datirt 19. Mai 1875.

1845. M. F. Anderson, Coventry. „Behandlung von Cloakenstoffen."
Datirt 19. Mai 1875. P. P.

1855. J. Smith, London, „Zubereitung von Blut für Dungzwecke."
Datirt, 20. Mai 1875.

1862. J. Townsend, Glasgow, „Gewinnung von Phosphor."
Datirt, 21. Mai 1875.

Natürliche Thonerdephosphate werden mit Holzkohle in geeigneten Retorten erhitzt. Den abdestillirenden Phosphor fängt man auf übliche Weise auf.

Einem anderen Vorschlage zufolge erhitzt man das Rohmaterial in Gemeinschaft mit Soda um Phosphornatrium zu gewinnen.

1864. W. Jones und J. Walsh, Middletbro'-on-Tees, England. „Darstellung von Glaubersalz."
Datirt, 21. Mai 1875.

1868. J. Behrens, Bradford. (H. Caro, Mannheim.) „Behandlung von Schafwolle."
Datirt, 21. Mai 1875.

Die rohe oder verarbeitete Wolle wird mit Chlor, gasförmig oder in wässeriger Lösung behandelt, um dieselbe ihrer filzenden und kräuselnden Eigenschaft zu berauben.

1888. A. M. Clark, London. (T. Moerman-Laubuhr, Antwerpen.) „Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak."
Datirt, 22. Mai 1875. P. P.

1891. C. Woodall und T. Wills, London. „Reinigung von Leuchtgas."
Datirt, 24. Mai 1875. P. P.

1895. F. C. Hills, Duptford bei London. „Reinigung von Leuchtgas."
Datirt, 24. Mai 1875.

Das Gas wird durch mit Schwefelnatrium gefüllte Gefässe geleitet; es entsteht rohe Soda und Schwefelwasserstoff entweicht. Das letztere Gas lässt man durch gereinigte Gaswässer passiren und das hier gebildete Schwefelammonium wird benutzt, um dem Leuchtgase die gewöhnliche Beimengung von Schwefelkohlenstoff zu entziehen.

Das in Verwendung genommene Schwefelnatrium wird durch Zersetzung von Glaubersalz mittelst Kohle bei Rothgluth bereitet.

1900. F. Geary, London. „Künstliches Feuermaterial."
Datirt, 24. Mai 1875. P. P.

1909. H. Deacon, Widnes. „Chlorfabrication."
Datirt, 25. Mai 1875.

Es wird vorgeschlagen im bekannten Deacon'schen Processe, dem Kupfersalze schwefelsaure Magnesia zuzusetzen, oder poröse Stücke von Magnesit mit Kupfersulfatlösung zu tränken.[1])

1917. R. Milburn und H. Jackson, New-Cross bei London. „Behandlung von Kochsalz."
Datirt, 26. Mai 1875.

Das Salz wird in feuchtem Zustande zu Kugeln gepresst, getrocknet, und so in die Glaubersalzöfen gebracht.

1923. W. E. Gedge, London. (E. Honoré, Brüssel.) „Maschinenschmiere."
Datirt, 26. Mai 1875.

Unter anderen Zusätzen zu den gewöhnlichen Schmiermaterialien wird der von Aether vorgeschlagen, um durch die allmähliche Verdunstung desselben Kühlung hervorzurufen.

1924. G. Velge, Lüttich, Belgien. „Raffiniren von Roheisen."
Datirt, 26. Mai 1875. P. P.

1933. D. Nicoll, London, „Schutzanstrich für Schiffsböden."
Datirt, 26. Mai 1875. P. P.

1946. J. H. Johnson, London, *(La Société Financière de Paris*, Paris.) „Gewinnung von Alaun."
Datirt, 27. Mai 1875. P. P.

1954. J. J. Coleman, Glasgow, „Behandlung von Cloakenstoffen."
Datirt, 28. Mai 1875.

1961. P. und F. M. Spence, Newton Heath bei Manchester. „Gewinnung von Alaun."
Datirt, 28. Mai 1875.

1976. G. W. Hart, London. (J. Bennett, Michigan, V. Staaten.) „Darstellung von Soda."
Datirt, 29. Mai 1875. P. P.

1988. J. H. Johnson, London. (J. J. E. Lenoir, Paris.) „Composition für Spiegel."
Datirt, 31. Mai 1875.

Das Glas wird erst mit Silber, oder Platin, oder Antimon u. s. w. durch Niederschlagen belegt; der metallische Belag wird mit einem Gummifirniss überzogen, und auf diesen Ueberzug giesst man die folgende Composition:

Cyankalium	$\frac{1}{4}$ Unzen
Wasser	1 Quart
Quecksilbernitrat	bis zur Sättigung
Essigsäure	bis geringsaure Reaction eintritt.

Diese Lösung wird mit 5 Quart Wasser verdünnt. Nach etwa einer halben Stunde ist das ausgeschiedene Quecksilber bis zum ersten Metallbelag vorgedrungen und ertheilt nun diesem ein weisses Lustre.

Es wird noch eine andere Quecksilbercomposition vorgeschlagen.

[1]) Vergleiche hiermit Pat. Spec. 505/1878, diese Berichte VII, 1552.

61. G. Wagner, aus St. Petersburg, den 17./29. Januar 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 13./25. Januar 1877.

Hr. D. Mendelejeff hat früher die Fundorte des Mineralöls im Kaukasus und diesen Sommer in Pensylvanien besucht und dabei einige Beobachtungen, welche ihn eine neue Hypothese bezüglich der Entstehung des Mineralöls aufzustellen veranlassen, gemacht. Die von Vielen getheilte Annahme, das Erdöl sei ein Zersetzungsprodukt von Organismenresten, verwirft Hr. Mendelejeff aus folgendem Grunde. Das Auftreten des Steinöls an der Erdoberfläche weist auf das Streben desselben in den Erdschichten emporzusteigen, was jedenfalls dadurch bedingt wird, dass das Mineralöl leichter als das überall verbreitete Wasser ist. Aus diesem Grunde, wie auch durch den Umstand, dass in den Sandsteinen, in welchen viel Mineralöl enthalten ist, keine verkohlte Organismenreste aufgefunden werden, welche in den Entstehungsorten des Steinöls zugegen sein müssten, wenn dasselbe sein Entstehen den Organismenresten verdankte, — denn es ist unmöglich vorauszusetzen dasselbe sei das einzige Produkt der Organismenveränderung, — ist man die Entstehungsorte des Steinöls unterhalb seiner Fundorte zu suchen genöthigt. Da es aber im Kaukasus in den Tertiär-Schichten, in Pensylvanien in devonischen und silurischen Schichten vorkommt, so muss sein Entstehungsort noch tiefer liegenden Schichten zugeschrieben werden. Nun können aber in den älteren Perioden, als die silurische, nicht viele Organismen gelebt haben. Deshalb erscheint die Voraussetzung, das Steinöl sei ein Produkt irgend eines Organismenzersetzungsprocesses, als eine sehr unwahrscheinliche. Von der Hypothese von Laplace, die Erdentstehung betreffend, ausgehend, das Dalton'sche Gesetz auf den ursprünglichen Dampfzustand der Bestandtheile der Erdkugel anwendend und die Dichtigkeit der Erde, wie die Dampfdichte der Elemente beachtend, sieht sich Hr. Mendelejeff genöthigt, eine Ansammlung von Metallen innerhalb der Erde anzunehmen. Wenn man nun voraussetzt, dass unter den Metallen Eisen vorwaltet, was nicht unwahrscheinlich ist, da dasselbe in Menge auf der Sonne und in den Meteorsteinen verbreitet ist, und die Existenz von Kohlenstoffverbindungen der Metalle zulässt, so wird dadurch nicht nur die Entstehungsweise des Steinöls, sondern es werden auch alle Eigenthümlichkeiten seines Vorfindens an solchen Orten, wo die Erdschichten in Folge von Gebirgsemporhebungen von der inneren Seite einen Bruch erlitten haben müssen, begreiflich. Durch einen auf diese Weise entstandenen Riss musste das Wasser zu den Kohlenstoffmetallen dringen, bei der hohen Temperatur und Druck auf dieselben einwirken und dabei Metalloxyde und gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden. Die letzteren stiegen in Dampfform bis zu denjenigen Erdschichten, wo sie

sich verdichteten und die lockeren Sandsteine, welche viel ölartige Produkte aufzunehmen fähig sind, durchtränkten, empor. Mit einer solchen Erklärung der Steinölgenesis vertragen sich viele andere Naturerscheinungen: das Vorherrschen von Elementen von geringem Atomgewicht an der Erdoberfläche; die Verbreitung des Mineralöls in geraden Linien, oder in Bogen grosser Kreise; der Zusammenhang desselben mit dem Vulkanismus, welcher von vielen Forschern und besonders von Abich beobachtet war; die magnetischen Erscheinungen der Erde und viele anderen Naturerscheinungen. Die ferneren Metamorphosen des Steinöls, die Entstehung von Grubengas und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus ihm, die chemische Zusammensetzung des Mineralöls aus verschiedenen Gegenden und des Salzwassers, welches das Steinöl stets begleitet — dies Alles bedarf noch eines ausführlichen Studiums, das in Gemeinschaft mit den zukünftigen geologischen Forschungen für oder gegen diese Hypothese redende Thatsachen auffinden kann.

Hr. Menschutkin berichtet über neue Untersuchungen des Hrn. F. Flawitzky, welche die Structur des Amylglycols aus dem Amylen, das durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Jodür des Gährungsamylalkohols erhalten wird, zum Gegenstande haben. Bei der Oxydation des Glycols mit einer zehnprocentigen Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure (von dem Oxydationsgemisch wurde so viel genommen, als die Gleichung:

$$C_5H_{12}O_2 + O_4 = (CH_3)_2CH.COOH + CO_2 + 2H_2O$$

verlangt) entsteht hauptsächlich Isobuttersäure. In bei weitem geringerer Menge, als die Säure, wurde eine ölartige Flüssigkeit, welche nach Aceton roch und zwischen 60—65° überging, erhalten. Die Isobuttersäure kann ihr Auftreten in diesem Falle offenbar nur dem Amylglycol $(CH_3)_2CH.CHOH.CH_2OH.$, welches seinerseits nur aus Isopropylaethylen $[(CH_3)_2CH.CH = CH_2]$ entstanden sein kann, verdanken, während die Bildung von Aceton durch Zersetzung der Isobuttersäure erklärt wird. Dieses Experiment weist also auf die Anwesenheit von Isopropylaethylen in dem Amylen von Flawitzky hin, widerspricht aber nicht den in der vorigen Correspondenz besprochenen Untersuchungen des Hrn. Wischnegradsky, da in der bei 60—65° siedenden, ketonartigen Flüssigkeit (wie Hr. Wischnegradsky meint) ausser Aceton auch Methylaethylketon enthalten sein kann. —

Hr. N. Ley leitet aus seinen eigenen Untersuchungen und aus denen anderer Forscher eine Gesetzmässigkeit bezüglich der Oxydation der secundären Oxysäuren der α-Reihe (unter dieser Bezeichnung versteht der Autor solche secundäre Hydroxysäuren, bei denen die secundäre Alkoholgruppe (CHOH) unmittelbar mit der Carboxylgruppe verbunden ist) ab. Besagte Regelmässigkeit kann in folgender Weise formulirt werden. Die erwähnten Säuren erleiden unter dem Einflusse

oxydirender Agentien[1]) eine Zersplitterung des Moleküls, wobei die Carboxylgruppe in CO_2 (respect. H . CO OH) übergeht, während der Rest (C_nH_{2n+1} . CH OH) in einen Aldehyd und schliesslich in die dem letzteren entsprechende Säure übergeführt wird. So verhält sich, wie bekannt, die Aethylidenmilchsäure, welche zu Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure und Wasser oxydirt wird. Was die α-Hydroxybuttersäure (aus der Monobrombuttersäure[2]) anbetrifft, so hat Hr. Ley, da die Oxydationsexperimente des Hrn. Markownikoff, welcher bekanntlich angiebt, diese Säure werde zu Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure und Propionsäure oxydirt, der angeführten Regelmässigkeit widersprachen, eine neue Untersuchung in dieser Richtung unternommen und dabei die Oxydationsprodukte der α-Oxybuttersäure aus Kohlensäure, Propylaldehyd und Propionsäure bestehend gefunden. Die Isopropyloxyessigsäure (aus der inactiven Valeriansäure dargestellt) liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure-Kohlensäure, Isobutyl-aldehyd und Isobuttersäure. Von den Hydroxysäuren mit 6 Kohlenatomen hat Hr. Ley zwei Säuren untersucht. Die eine, mittelst CNH und ClH aus dem Valeral hergestellt, scheint, nach ihrer Darstellungsweise und ihren Eigenschaften geurtheilt, mit der Leucinsäure identisch zu sein, zeigt jedoch einen anderen Schmelzpunkt (54—55°) als, nach Strecker's Angaben, die Leucinsäure (75°). Die Säure verhält sich bei der Oxydation wie ihre Homologen und liefert dabei Kohlensäure, eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2$ und Valeral. Die andere Oxycapronsäure (wahrscheinlich CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH OH . CO OH), aus der Gährungscapronsäure erhalten, krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 57°. Die Kupfer-, Silber-, Zink-, Kadmium- und Bariumsalze sind sehr schwer löslich und scheiden sich aus der Lösung in amorphem Zustande aus. Das Natriumsalz geht zwar leicht in Lösung über, liefert jedoch gleichfalls keine charakteristischen Krystalle. Auch diese Säure giebt bei der Oxydation einen Aldehyd, Kohlensäure und eine Valeriansäure. Die aus der normalen Heptylsäure (aus Oenanthol) dargestellte Oxyheptylsäure krystallysirt aus Aether in durchsichtigen Blättern, aus wässerigen Lösungen in Nadeln, schmilzt bei 65° und erstarrt wieder bei 59°. Beim Stehen über Schwefelsäure verwandelt sie sich in weisse, matte Warzen, was, nach der Ansicht des Autors, wahrscheinlich durch eine theilweise Anhydridbildung bedingt wird. Nur das Natriumsalz ist krystallinisch, unter dem Mikroskop sind

[1]) Die in dieser Abhandlung angeführten Oxydationsversuche sind alle mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführt worden.

[2]) Beim Bromiren der Buttersäure verfuhr Hr. Ley etwas anders, als Hr. Markownikoff, er hat nämlich beobachtet, dass zur Substitution eines Atoms Wasserstoff durch Brom in den fetten Säuren, welche ihm als Material zur Darstellung der in dieser Abhandlung erwähnten Oxysäuren dienten, eine Temperatur von 90—100° genügt. Ein abweichendes Verhalten zeigt nur die Caprylsäure, deren Bromirung bei der angeführten Temperatur verhältnissmässig schwer vor sich geht.

sternförmige Nadeln sichtbar. Bei der Oxydation liefert die Säure einen Aldehyd, eine Capronsäure und Kohlensäure. Der Autor schliesst diese Reihe von Versuchen mit der Oxydation der Alpha-Hydroxycaprylsäure (aus Oenanthol und durch Bromiren der Caprylsäure dargestellt), welche Oenanthol, eine Heptylsäure und Kohlensäure liefert. Ich will endlich noch erwähnen, dass Herr Ley aus der optisch activen Valeriansäure eine Oxysäure hergestellt hat, welche von der Isopropyloxyessigsäure verschieden ist und mit der Methyl-β-oxybuttersäure von Rohrbeck identisch zu sein scheint. Die Oxdationsprodukte dieser Säure sind nicht näher studirt worden. —

Bei dieser Gelegenheit beeile ich mich einen Fehler, welcher sich aus Versehen in die vorige Correspondenz eingeschlichen hat, zu verbessern. Es heisst nämlich da, dass bei der Oxydation des Cholesterins 3 einbasische Säuren entstehen, während in der Wirklichkeit nur die Cholestensäure und Oxycholestensäure einbasisch sind, die Dioxycholestensäure aber zweibasisch ist.

---

62. A. Henninger, aus Paris, 31. Januar 1877.

Akademie, Sitzung vom 3. Januar.

In Folge der Arbeit der HHrn. Müntz und Aubin erinnert Hr. G. Bouchardat an seine früheren Versuche über das Rotationsvermögen des Mannits und über die Identität der Mannite aus Glucose und Invertzucker mit dem gewöhnlichen Mannit; in meiner letzten Correspondenz habe ich schon auf diese Versuche hingewiesen. Als weiteren Beweis für diese Identität führt er heute die Krystallform des von gewöhnlichem Mannit und von Mannit aus Glucose abgeleiteten Hexaacetins an; beide Aether krystallisiren genau in derselben orthorhombischen Form:

$$\infty P : \infty P = 73^0\ 45'; \tfrac{1}{2}\bar{P}\infty : \tfrac{1}{2}\bar{P}\infty = 78^0\ 35'; \tfrac{1}{2}\bar{P}\infty : \infty P = 112^0\ 6'.$$

Hr. A. Villiers hat die aus *Alhagi Maurorum* (Strauch der Familie der Leguminosen) ausschwitzende Manna untersucht. Dieselbe wird in Persien unter dem Namen Turanjbin als Abführungsmittel und selbst als Nahrungsstoff angewendet. Sie enthält neben Saccharose und nicht untersuchten rechtsdrehenden Substanzen Melizitose, welche sich als identisch mit dem von *Pinus Larix* abstammenden Zucker erwies. Die Melizitose krystallisirt in klinorhombischen Prismen: $OP : \infty P = 92^0\ 40'$; $\infty P : \infty P = 86^0\ 44'$. Die Krystalle enthalten $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$; sie verwittern an der Luft und schmelzen bei 140^0; ihr Rotationsvermögen ist $[\alpha]D = 88^0\ 51'$. Verdünnte Säuren spalten die Melizitose in zwei Moleküle Glucose; Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure und liefert keine Schleimsäure.

An vorstehende Mittheilung anknüpfend, entwickelt Hr. Berthelot seine Ansichten über die Bildung der Saccharosen aus den Glucosen, welche Zuckerarten gleichzeitig die Rolle eines Aldehyds und eines fünfatomigen Alkohols spielen. Zwei Moleküle Glucose können sich nun auf dreierlei Weise unter Wasserverlust vereinigen und folgende isomere Körper erzeugen:

1. einen Aether von zweimal aldehydartiger und achtmal alkoholischer Natur,

2. ein dem Crotonaldehyd analoges Condensationsprodukt, wahrscheinlich einmal Aldehyd und zehnmal Alkohol, und

3. einen Aether-Aldehyd, von der Aldehydfunction des einen Glucosemoleküls und von der Alkoholfunction des anderen abgeleitet; diese Art Verbindung wird Aldehyd und neunatomiger Alkohol sein.

Von den drei Körperklassen können nur die erste und dritte unter der Einwirkung verdünnter Säuren Glucose zurückbilden.

Akademie, Sitzung vom 8. Januar.

Nach alten Versuchen Schönbein's besitzt Ozon das Vermögen, freien Stickstoff bei gleichzeitiger Gegenwart von Kalkwasser zu Salpetersäure zu oxydiren. Hr. Berthelot hat nun diese Versuche mit grosser Sorgfalt wiederholt und kann mit Bestimmtheit sagen, dass sie irrig sind. Die Versuchsfehler Schönbein's liegen wahrscheinlich in folgenden Umständen: 1) Kalkwasser enthält häufig beträchtliche Mengen Calciumnitrat; selbst Calciumcarbonat ist nicht immer von Nitraten frei. 2) Bei der Bereitung des Ozons mittelst Phosphor entstehen Stickstoffoxyde, die durch einfaches Waschen des Gases nur sehr schwer zu entfernen sind.

Hr. Berthelot hat das Kalkwasser durch Barytwasser ersetzt, welches sehr leicht frei von Nitraten erhalten werden kann. Das Ozon wurde entweder durch Elektrisiren reinen Sauerstoffs oder durch Schütteln von Phosphorstangen mit Luft dargestellt; im letzteren Falle wurde das Gas erst nach 24stündigem Stehen angewandt, wonach es vollständig von Nebeln frei und durchsichtig geworden war. Das aus reinem Sauerstoff bereitete und sodann mit $\frac{1}{4}$ Vol. Luft vermischte Ozon oder die ozonisirte Luft wurden mit Barytwasser geschüttelt; nach 24 Stunden war alles Ozon verschwunden, die alkalische Flüssigkeit enthielt jedoch keine Spur Nitrat. Das Ozon vermag hiernach freien Stickstoff nicht zu oxydiren.

Die HHrn. Pasteur und Joubert haben die Versuche des Hrn. Bastian über die Entwicklung von Bacterien in mit Kali genau neutralisirtem Harne von Neuem wiederholt und nicht bestätigen können.[1]) Sie haben gekochten oder frisch aus der Blase entleerten

[1]) Siehe diese Berichte IX, 1480.

Harn mit festem Kali oder mit auf 110° erhitzter Kalilauge genau neutralisirt und dann einer Temperatur von 50° ausgesetzt, konnten jedoch durchaus keine Entwicklung lebender Organismen beobachten. Die Anordnung dieser Versuche differirt von derjenigen des Hrn. Bastian einfach dadurch, dass letzterer die auf 100° erhitzte Kalilauge angewendet, während die HHrn. Pasteur und Joubert festes Kali oder auf 110° erhitzte Lauge zur Neutralisation des Harns benutzt haben.

Hr. A. Schmidt legt der Akademie eine Abhandlung über die Coagulation des Fibrins vor; er fasst darin seine Versuche über die fibrinogene und fibrinoplastische Substanz, sowie über das eigenthümliche Ferment, welches die Vereinigung beider Körper verursacht, zusammen; Versuche, die ihn seit Jahren beschäftigen und den deutschen Lesern schon bekannt geworden sind.

Hr. A. Ditte beschreibt eine Verbindung von Kaliumsulfat und Calciumsulfat $SO_4K_2 + 2SO_4Ca + 3H_2O$, welche sich beim Eintragen von Gyps in concentrirtes Kaliumsulfat bildet. Dieselbe krystallisirt in prismatischen, durch Wasser zersetzbaren Nadeln. Wird dem Gemenge der beiden Sulfate etwas Schwefelsäure hinzugesetzt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so verwandelt sich das Calciumsulfat nach 48 stündigem Stehen in gut ausgebildete Prismen von der Formel $SO_4K_2 + SO_4Ca + H_2O$.

Rubidiumsulfat verhält sich gegen Gyps wie Kaliumsulfat und liefert durchsichtige, sternförmig gruppirte Nadeln der Verbindung $SO_4Rb_2 + 2SO_4Ca + 3H_2O$.

Ammoniumsulfat giebt in ähnlicher Weise stark glänzende Nadeln, welche durch Wasser mit grosser Leichtigkeit zersetzt werden und der Formel $SO_4(NH_4)_2 + SO_4Ca + H_2O$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Hr. J. de Montgolfier hat den Patchouli-Campher genauer studirt; dieser Campher krystallisirt in hexagonalen Prismen mit Pyramiden, die in fester Form kein Rotationsvermögen zeigen. Er schmilzt bei 59° und lenkt in flüssigem Zustande den polarisirten Strahl nach links ab $[\alpha]_D = -118^\circ$. In alkoholischer Lösung nimmt das Rotationsvermögen mit der Verdünnung ab.

$[\alpha]_D = -124^\circ.5 + 21\,e$ (e=Gewicht des Lösungsmittel in 1 CC. Lösung.

Der Patchouli-Campher enthält $C_{15}H_{26}O$.; Hr. Gal hatte früher die Formel $C_{15}H_{28}O$ aufgestellt. Salzsäuregas, siedende Essigsäure oder Essigsäureanhydrid spalten ihn leicht in Wasser und einen flüssigen Wasserstoff $C_{15}H_{24}$, der bei 252—255° siedet und sich bei jeder Destillation etwas zersetzt. Dieser Kohlenwasserstoff, das Patchoulin besitzt bei 0° die Dichte 0.946 und bei 13°.5 die Dichte 0.937; er ist linksdrehend $[\alpha]_D = -42^\circ.10'$. Er verbindet sich nicht

mit Salzsäure; wässrige Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure lösen ihn nicht, erzeugen jedoch eine rothe, charakteristische Färbung.

Akademie, Sitzung vom 15. Januar.

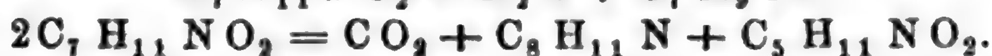
Hr. A. Schmidt veröffentlicht den zweiten Theil seiner Abhandlung über die Coagulation des Fibrins.

Hr. P. Schützenberger hat bei einer im Grossen ausgeführten Untersuchung der Zersetzung des Albumins mit Barythydrat ein neues Spaltungsprodukt aufgefunden, dem er den Namen Tyroleucin beilegt. Dasselbe bildet sphärische, matt weisse Massen von der Formel $C_7 H_{11} N O_2$. Bei 16° löst Wasser davon 5.3 pCt., es ist in Alkohol nur sehr wenig löslich. Bei Abschluss der Luft erhitzt, schmilzt es unter Zersetzung gegen 245—250°; es entweichen Wasser und das Carbonat einer flüchtigen Base, es bildet sich ein weisses Sublimat und es hinterbleibt eine gelbe Masse, die beim Erkalten erstarrt. Die flüchtige Base liefert ein krystallisirtes Platindoppelsalz

$$(C_8 H_{11} N, H Cl)_2 + Pt Cl_4,$$

sie besitzt also die Zuammensetzung des Collidins; weitere Veruche müssen entscheiden, ob sie mit diesem Alkali identisch oder isomer ist. Das oben erwähnte weisse Sublimat besteht aus Amidovaleriansäure $C_5 H_{11} N O_2$; endlich der gelbe Rückstand enthält $C_7 H_9 N O$. Folgende Gleichungen drücken die Zersetzung des Tyroleucins aus:

$$C_7 H_{11} N O_2 = H_2 O + C_7 H_9 N O$$



$$2 C_7 H_{11} N O_2 = C O_2 + C_8 H_{11} N + C_5 H_{11} N O_2.$$

Das früher von Hrn. Schützenberger beschriebene Leuceïn $C_6 H_{11} N O_2$ wurde neben Amidovaleriansäure in beträchtlicher Menge in den krystallinischen Absätzen, welche Tyroleucin geliefert hatten, aufgefunden, und es wäre hiernach möglich, dass es aus einer Verbindung von Tyroleucin und Amidovaleriansäure besteht:

$$C_7 H_{11} N O_2 + C_5 H_{11} N O_2 = 2 C_6 H_{11} N O_2.$$

Hr. Schützenberger hat nämlich beobachtet, dass die Amidosäuren eine grosse Neigung zeigen nach bestimmten Verhältnissen zusammen zu krystallisiren.

Die HH. A. Müntz und E. Aubin sprechen die Meinung aus, dass die Versuche des Hrn. Bouchardat (siehe oben, sowie meinen letzten Bericht) nicht beweisen konnten, dass die mittelst der verschiedenen Zuckerarten $C_6 H_{12} O_6$ bereitete Mannite identisch sind. Hr. Bouchardat hatte allerdings unter den Hydrogenationsprodukten des Invertzuckers keine mit dem Mannit isomere Substanz auffinden können; jedoch kann hieraus, nach der Ansicht der HH. Müntz und Aubin nicht geschlossen werden, dass der Mannit von der Levulose abstamme, denn dieser Zucker nimmt Wasserstoff viel schwieriger auf, als Glucose.

Hr. A. Etard hat die Einwirkung des Chromylchlorids $Cr O_2 Cl_2$ auf Toluol, Hexan und Essigsäure studirt.

Toluol liefert Bittermandelöl und Benzylchlorid. Hexan giebt eine nicht untersuchte Säure und eine bei 145—150° siedende Flüssigkeit von der Formel $C_6 H_{11} ClO$; dieser Körper reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich jedoch nicht mit Natriumbisulfit und wird durch Kalilauge nicht zerstört.

Wird Eisessig mit Chromylchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, so bildet sich ein krystallisirtes Salz, welches Dichroïsmus zeigt; es ist bei durchfallendem Licht gelbgrün und bei auffallendem Lichte dunkelgrün. Es enthält das Chrom in zweierlei Form, als Bichromsäure und als Chromoxyd und seine Zusammensetzung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$Cr_2 O_7 [Cr_2 (C_2 H_3 O_2)_5]_2 + 8 H_2 O.$$

Neben diesem Salze entstehen Chromchlorid und freies Chlor; die Bildung von Acetylchlorid konnte nicht beobachtet werden.

Die HH. H. Grandeau und A. Bouton veröffentlichen Aschenanalysen der Zweige der Mistel *(Viscum album)*. Die Zusammensetzung der Asche der Mistel variirt, je nach der Baumart, auf welcher diese Schmarotzerpflanze wuchert. Andererseits ist sie von der Zusammensetzung der Asche der Baumart selbst verschieden; die Mistel enthält viel mehr Kali und Phosphorsäure, als der Baum, dagegen ist sie weniger reich an Kalk als dieser.

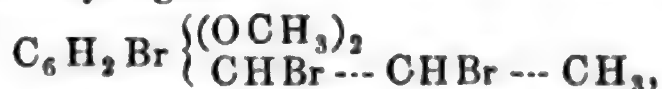
Hr. A. Béchamp beschreibt ein Verfahren zum Nachweis des Fuchsins im Rothwein.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. Januar.

Hr. Schützenberger berichtet über Tyroleucin (siehe oben).

Hr. Debray bespricht in einem längeren Vortrage die Methoden zur Trennung der Platinmetalle und giebt besonders einige Details über die Darstellung des Iridiums in reinem Zustand. Den Herren St. Clair-Deville und Debray war nämlich die Bereitung des Iridiums für den internationalen Meter anvertraut worden.

Hr. Max Wassermann theilt der Gesellschaft seine weiteren Untersuchungen über das Eugenol mit. Er suchte von dem Eugenol zur Opiansäure zu gelangen. Behandelt man Methyleugenol in abgekühlter ätherischer Lösung mit Brom, so erhält man das Dibromid des Monobrommethyleugenols

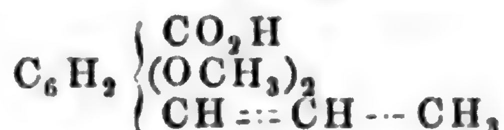


$$C_6 H_2 Br \begin{cases} (O C H_3)_2 \\ C H Br - - - C H Br - - - C H_3, \end{cases}$$

welches meist Krystallblätter bildet, ähnlich dem von Hrn. Wassermann bereits beschriebenen Dibromid des Monobromaethyleugenols. In siedender alkoholischer Lösung mit Zink behandelt, verliert es die

zwei durch Addition fixirten Bromatome und liefert Monobrommethyleugenol

in Form eines farblosen Oels, das unter 44 Mm. Druck gegen 85° siedet. Durch Erhitzen dieser Monobromverbindung mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam nach der Würtz'schen Methode wurde es in den Aethyläther der Methyleugetinsäure

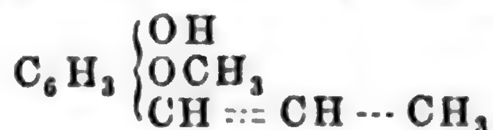


übergeführt. Die neue Säure bildet kleine, bei 179° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Neben der Methyleugetinsäure bildet sich ein weisser, krystallinischer Körper, der Quecksilber enthält und wahrscheinlich dem Quecksilberdiphenyl zu vergleichen ist.

Durch Oxydation könnte die Methyleugetinsäure je nach den Bedingungen, Aldehyd und Opiansäure oder Essigsäure und Hemipinsäure liefern; Hr. Wassermann ist soeben mit dem Studium dieser Reaction beschäftigt.

Akademie, Sitzung vom 22. Januar.

Dem Eugenol kommt bekanntlich die Constitutionsformel



zu, der Wasserstoff des Phenolhydroxyls kann durch Alkoholradicale ersetzt werden und schon vor langer Zeit hat Hr. Cahours unter dem Namen Eugenäther das Aethyleugenol beschrieben. Heute machte er eine Mittheilung über ähnlich gemichte Aether mit höheren Alkoholradicalen, welche er durch Erhitzen der Kaliumverbindung des Eugenols mit dem Jodid, Bromid oder Chlorid bei Gegenwart von Alkohol bereitet.

Propyleugenol $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OC_3H_7)$, schwach gelbliche, bei 263—265° siedenden Flüssigkeit, Dichte bei 16° = 1.0024. Kaliumpermanganat oxydirt es in der Wärme zu Methylpropylprotocatechusäure $C_6H_3(CO_2H)(OCH_3)(OC_3H_7)$, die in schönen gelblichen Prismen anschiesst.

Isopropyleugenol $C_{13}H_{18}O_2$. Bei 252—254° siedende Flüssigkeit, die unter dem Einfluss des Kaliumpermanganats Methylisopropylprotocatechusäure liefert.

Isobutyleugenol $C_{14}H_{20}O_2$. Gelbliche, bei 272—270° siedende Flüssigkeit, bei der Oxydation Methylisobutylprotocatechusäure $C_{12}H_{16}O_4$ liefernd. Dichte bei 15° = 0.985.

Amyleugenol $C_{15}H_{22}O_2$. Siedet bei 283—285°. Dichte bei 16° = 0.976. Die bei der Oxydation gebildete Methylamylprotocatechusäure $C_{13}H_{18}O_4$ krystallisirt gut.

Hexyleugenol. Siedet bei 296—300°.

Allyleugenol $C_{13}H_{16}O_2$. Gelbliche Flüssigkeit, bei 267—270° siedend; Dichte bei 15° = 1.018. Der grössere Theil des Produktes geht zwischen den angegebenen Grenzen über; später steigt die Temperatur und erreicht 300°; das bei diesem Hitzegrad aufgesammelte Destillat ist nach dem Erkalten fest. Die höher siedenden Theile scheinen Polymerisationsprodukte zu enthalten, denn das bei 284—290° übergehende, besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie das Allyleugenol.

Benzyleugenol. Gelbliches Oel, nur unter theilweiser Zersetzung siedend.

Aethyleneugenol

$$C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)O - C_2H_4 - O(H_3CO)(H_5C_3)H_3C_6.$$

Es stellt prächtige, weisse, perlmutterglänzende Schuppen dar, die bei 89° schmelzen. In kaltem Alkohol, Aether, Benzol etc. schwer löslich, wird es von denselben Lösungsmitteln in der Wärme leicht aufgenommen. Aether hinterlässt es beim freiwilligen Verdunsten in der Form schöner Prismen; die siedende Benzollösung scheidet Nadeln ab. Kaliumpermanganat verwandelt das Athyleneugenol in eine sehr schwer lösliche Säure, deren Studium noch nicht vollendet ist.

Hr. A. Gorgen hat früher eine Reihe von Salzen des Manganhyperoxydes beschrieben, welche er von der Anhydridsäure

$$Mn_5O_{11}H_2 = 5MnO_2 + H_2O$$

ableitete. Er hat nun versucht Metalloxyd in grösserer Proportion mit dem Manganhyperoxyd zu verbinden und so Salze von Säuren, welche der normalen manganigen Säure MnO_3H_2 näher kommen, darzustellen.

Wenn man das Kaliumsalz $Mn_5O_{11}K_2$, anstatt mit reinem Wasser mit 0,3- und 4-procentiger Kalilauge auswäscht, dasselbe sodann auf Porzellanplatten trocknet, so erhält man in der That kaliumreichere Verbindungen:

$$Mn_4O_9K_2 \text{ und } Mn_3O_7K_2.$$

Hr. Gorgen hat ferner ein Mangansalz der manganigen Säure durch Versetzen einer Manganososulfatlösung mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Kalimenge und Schütteln der Flüssigkeit an der Luft dargestellt. Nach 14 Tagen bis 3 Wochen hat der Niederschlag eine zunderbraune Farbe angenommen und enthält

$$Mn_3O_4 = MnO_2, 2MnO.$$

Bei Gegenwart überschüssigen Kalis oder Ammoniaks wird dieselbe Verbindung gebildet, nur enthält sie alsdann einen kleinen Ueberschuss (0.8 pCt.) an Sauerstoff.

Hr. Gorgen, giebt dem Körper die Formel $MnO_2, 2MnO$ und betrachtet die manganige Säure als vierbasisch MnO_4H_4.

Hr. L. Prunier hat die Einwirkung der Wärme auf Quercit studirt. Bei 100° verliert dieser Zucker langsam Wasser und der Rückstand enthält zuletzt $C_{24}H_{46}O_{19} = 4C_6H_{12}O_5 - H_2O$. Wird der Quercit im luftleeren Raum einer höheren Temperatur ausgesetzt, so schmilzt er bei 225°, giebt Wasser ab, liefert ein weisses Krystallsublimat und hinterlässt eine durchsichtige, kaum gefärbte Masse. Das Sublimat besteht aus dem Aether des Quercits

$$C_{12}H_{22}O_9 = 2C_6H_{12}O_5 - H_2O.$$

Derselbe schmilzt bei 210° und ist in Alkohol und Aether unlöslich. Der feste, durchsichtige Rückstand besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der bei 100° getrocknete Quercit. So lange die Temperatur 280° nicht übersteigt, bilden sich keine Gase; bei höherem Hitzegrad wird der Quercit vollkommen zersetzt, entwickelt Gase, unter denen Kohlensäure nachgewiesen wurde, und liefert ein aus zwei krystallischen Körpern bestehendes Sublimat. Die Untersuchung dieser ist noch nicht vollendet. Der nicht flüchtige Rückstand endlich giebt an Alkohol eine Substanz ab, die bei raschem Erhitzen Hydrochinon und Chinon sublimiren lässt.

Hr. Bastian kommt auf die Harngährung zurück und hält seine früheren Angaben vollkommen aufrecht. Das Misslingen der Versuche der HH. Pasteur und Joubert (s. oben) erklärt er dadurch, dass die Bedingungen, von welchen der Erfolg seiner Versuche abhängt, nicht alle erfüllt waren.

---

63. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1876 (No. 45 — 48).

Zincken, über Kreiskohle.

Tödtliche Verunglückungen in den preussischen und englischen Bergwerken 1874 und 1875.

Uebersicht über die Bergwerks- und Salinenproduction Preussens in den Jahren 1871 — 1875.

Bessemer- und Siemens-Martin-Stahl.

Hartmann, Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika (schwarze Berge von Dakota).

Bergwerksproduction Oesterreichs im Jahre 1875.

Rákóczy, Meridianbestimmung mittelst nicht correspondirender Sternhöhen.

Hauch, Verröstung der Kiesschliege in Schachtöfen mit Korbrost. Continuirlich wirkender Kupferfällapparat.

Sisperle's Seilbohr-Apparat.

Riesenhafte Felsensprengungen.

Bidder's magnetisches Schloss für Sicherheitslampen.
Landerer, Mittheilungen aus Griechenland (Braunkohlen, archäologische Funde, Zinkerze, Magnesia und Hydrocarbonate, Gyps zur Weinbereitung, Kupfererze in Phtiotis, Antimonerze von Chios, Bleierze in Laurion, weisser und sich röthender Marmor).
Schmidt, über die von der internationalen Commission vorgeschlagene Nomenclatur der schmiedbaren Eisen-Carburete.
Die Preise aller Metalle und die Productionswerthe von Gold und Silber der Erde.
Notizen. Eigenthümliche Art von Dampfkesselerosion. Festigkeit westphälischer Drahtsorten. Braunkohlen von Dux. Nordamerikanische und deutsche Bessemermetallerzeugung. Bernard, über Bessemerstahlschienen. Eisenerze von Nordamerika und Canada. Pulsometer. Smith, über Casson-Dormoy's Puddelofen. Nomenclatur der schmiedbaren Eisencarburete. Bergbaubetrieb in Algier. St. Gotthardt-Tunnel. Guss von Hartwalzen. Wöhler, Classification von Eisen und Stahl. Möller, Wasserreinigung für Dampfkessel. Hampe, über das Bor. Chernoff, die Darstellung und Verarbeitung des Stahles. Belani, Untersuchungen über die Brennbarkeit der Hohofengase.
Besprechungen. Oester.-ungar. Berg- und Hüttenkalender für 1877.
Inhaltsangaben. Jahrbuch des Bergwesens in Niederländisch-Ostindien. Leonhard's und Geinitz Neues Jahrbuch der Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Engineering and Mining Journal, New-York. Zeitschrift des Berg- und Hüttenm. Vereins in Steiermark und Kärnthen. Revue universelle. Annales des mines.

(No. 49 — 52).

Schnabel, Beitrag zur Kenntniss der nutzbaren Mineralien und Hüttenproducte des Urals.
Mittheilungen aus den Verhandlungen des Freiberger Berg- und Hüttenmännischen Vereins.
Eisenwerke im Südstaffordshire-District.
Transportable Luftcompressionsmaschinen.
v. Uslar, über den Bergbau in Guanajuato.
Ueber Kohlen-Classirapparate.
Isherwood, Anwendung von pulverförmigem Brennmaterial.
Britton, die Zusammensetzung des Flugstaubes aus Hoh- und Flammöfen.
Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal.
Gautier, über verschiedene Anwendungen des Eisenmangans.
Menessier's oscillirender Puddelofen.
Crozet, Gewinn von Seifenzinn in Truro.
Turley, Sprengversuche mit Sebastin.
Notizen. Siemens' Luppenpresse. Dürre, Ausnutzung der Wärme in den Hüttenöfen. Jungk, Graphit in Würfelnickel. Orsat's Apparat zur Untersuchung der Rauchgase. Lechler's Riemenlack. Fonchet, Analysirmethoden für technische Producte. Fischer, Zinkeinlagen gegen Kesselsteinbildung. Coquillion, Explosionsfähigkeit der Gemenge von Luft und Sumpfgas. Balback's Zinksilber-Destillirverfahren. Stillwell, Vanadin in amerikanischen Eisenerzen. Nordamerikanische Bergwerks- und Hütten-Industrie. Frankreichs Production. Wolters' Studien über Darstellung von Weisseisen aus Luxemburger Minetten. Chatelier, Streifen im Puddeleisen. Gallium. Hart, volumetrische Eisenbestimmung. Aron, Zusammensetzung des Bauxits. Cleveland's Eisenerzschätze. Hobson's Pyrometer. v. Wagner, der Ammoniaksodaprozess. Winkler, Herstellung grösserer Gussstücke von Nickel und Kobalt. Ulrich, Wismuth in Tasmanien. Holzimprägnirung mit Dämpfen von Kreosot.
Besprechungen. v. Hauer, Hüttenwesens-Maschinen. Post, Grundriss der chemischen Technologie. Wedding, das Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten. Bädeker's Berg- und Hütten-Kalender. Stegmann, Zeitschrift für die gesammte Thonwaarenindustrie. Stegmann, die Bedeutung der Gasfeuerung und Gasöfen. Krause's allgemeine Chemiker-Zeitung. Seger's

und Aron's Thonindustrie-Zeitung. Kerl, Repertorium der technischen Literatur.

Inhaltsangaben. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Engineering and Mining Journal, New-York. Zeitschrift des Berg- und Hüttenmännischen Vereins für Steiermark und Kärnthen. Oester. Berg- und Hüttenm. Jahrbuch. Russisches Gorni-Journal. Tschermack's mineralogische Mittheilungen. Allgemeine Chemiker-Zeitung. Zeitschrift für das Preussische Berg-, Hütten- und Salinenwesen. Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft.

Referate. Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.

Jahrgang 1877 (No. 1 — 4).

Thum, Förderung auf schwebender Strecke.

Borbély, das Pernot'sche Universal-Träger-Walzwerk.

Hauch, continuirlich wirkender Kupferextractionsapparat.

Gruner, Steyrische Eisenerzröstöfen.

Schweder, Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Nickels und Kobalts durch Electrolyse.

Hartmann, Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika (San Juan Gruben-Region in Colorado).

Schnabel, die Lage des Steinkohlenbergbaues im 1. Bezirk des westlichen Theiles des Donetzgebietes im Jahre 1874.

Petroleumindustrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Sewastjanow, die russischen Goldgräbereien zu Miask.

Valdon, über einen rothbrüchigen Zustand des Eisens.

Hutter, Wechselventil für den Siemens'schen Regenerator.

Turley, Grubenbruch in Falun.

Neueste Erfolge der maschinellen Bohrung beim Querschlags-Betriebe in den Westphälischen Steinkohlengruben.

Notizen. Boussingault, Bestimmung des Schwefels in Eisencarbureten. Bidder, magnetisches Schloss für Sicherheitslampen. Pemperton, Wismutherze von Beaver in Utah. Nutzbarmachung der Abfälle vom Verzinken des Eisens. Fischer, über Kesselsteinbildung. Wolpert, Schlackenwolle. Hilt, über Zusammensetzung der Steinkohle. Troost und Hautefeuille, manganhaltiges Roheisen. Bischof, das Wasser der Braunkohlen. Ermordung von G. Nolte aus Hannover in Mexico. Hauch, Gewinnung von Gold und Tellur aus Offenbanyaer und Nagyager Tellurerzen. Perissé, über die Temperaturen der Gasöfen. Wahl, Infusorienerde und ihre Anwendung. Pumpelly, Eisenerze in Missouri. Bell, über eine Zerstörung des feuerfesten Hohofenfutters durch kohlige und salzige Absätze. Andouin, Chromoxyd als feuerfestes Material. Marx, mattschwarzes endloses Zeichenpapier. Cresson, Anthracitcokes. Glimmerschiefer von den Eskimos. Naphthaquellen im Kaukasus. Griffin's Gasschmelzofen. Schwefelextraction mittelst Schwefelkohlenstoffs.

Besprechungen. Technologisches Wörterbuch von Althans etc. Senft, Geognosie. Erfindungs-Rundschau. Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Breithaupt, Magazin der neuesten mathematischen Instrumente.

Referate. Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.

II. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 184, Heft 3.)

Klinger, H. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyl- und Paratoluyloxamethan. S. 261.

Bernthsen, Dr. Aug. Zur Kenntniss der Thiamide einbasischer organischer Säuren. S. 290.

Derselbe. Neue Darstellungsmethode der Amidine einbasischer organischer Säuren. S. 321.

Makris, Const. Ueber die Stickstoffbestimmungsmethode nach Will und Varrentrapp. S. 371.

III. Dingler's Polytechnisches Journal.

(Bd. 223, Heft 1 und 3.)

Schliephacke, H. Ueber Schlackenwolle und deren Herstellung. S. 70.
Boussingault, Ueber die quantitative Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Stabeisen. S. 72.
Flourens, G. Ueber die Krystallisation des Zuckers. S. 75.
Jüdell, G. Ueber die Methoden zur Conservirung des Fleisches. Mit Tabellenbeilage. S. 78.
Thausing. Schimmelpilze in der Bierbrauerei. S. 81.
Gerlach, Dr. G. Th. Der Ammoniaksoda-Process in seiner Anwendung bei der Verarbeitung von Gaswasser. S. 82.
Bode, Friedr. Ueber Concentration von Schwefelsäure auf 60° B. und über Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparates. S. 90. Einleitung 90. A) Beschreibung und kritische Vergleichung der Methoden zur Concentration der Kammerschwefelsäure: 1) Concentration in Bleipfannen mit Brennmaterial. a) Pfannen mit Unterfeuer 95.
Ebermayer, Ed. Ueber Untersuchungen des Töpfergeschirres. S. 98.
Letellier und Verstraet. Der Kautschukmantel für Pressionswalzen der Druckmaschinen. S. 102.
Bergeron und Clouët. Ueber die giftigen Eigenschaften des Fuchsins. S. 105.
Hausner, Joseph. Das Grünfärben der Schafwolle und Tuche mittelst Pikrinsäure. S. 106.
Bode, Friedr. Ueber Concentration von Schwefelsäure auf 60° B. und über Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparates. (Fortsetzung). S. 185.
Heumann, Karl. Zur Theorie leuchtender Flammen. S. 195.
Hurter, Ferd. Ueber eine Ursache des unregelmässigen Verlaufes pneumatischer Processe. S. 200.
Scheibler, C. Zur Geschichte der Rübenzucker-Industrie. S. 209.
Dünkelberg und Bürkli. Ueber die Beseitigung und Ausnutzung der städtischen Canalwässer. S. 214.

IV. Journal für prakt. Chemie.

(Bd. 14, Heft 9 und 10; Bd. 15, Heft 1.)

Jörgensen, S. M. Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide (Schluss.) S. 369.
Stein, W. Zur Ultramarinfrage. S. 387.
Laspeyres, H. Chemische Untersuchungen von Nickelerzen. S. 397.
Thomsen, Julius. Thermochemische Untersuchungen:
XXII. Ueber Kobalt und Nickel S. 413.
XXIII. Ueber Zinn. S. 429.
Ihle, Rudolf. Ueber Kresole und Kresotinsäuren. S. 442.
Stierlin. Sublimirte Molybdänsäure, ein schönes Präparat für das Polarisationsmikroskop. S. 464.
Meyer, Ernst. Ueber die Zusammensetzung und das chemische Verhalten des „oxydirten Schwefelplatins". S. 1.
Behrend, Paul. Ueber Sulfurylchlorid und sein Verhalten gegen Alkohole. S. 23.
Welde, Hermann. Beiträge zur Kenntniss der Sulfodicarbonsäuren. S. 43.
Akestorides, T. Ueber einige Produkte der Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Leuchtgas. S. 62.

V. Bulletin de la societé chimique de Paris.

(t. XXVII, No. 2.)

Enthält keine Originalartikel.

VI. Journal of the Chemical Society.

(January 1877.)

Fairley, T. Study of Hydrogen Dioxide and certain Peroxides, including Experiments to determine the Heat of Formation of the Oxygen-molecule. S. 1.
Muir, M. M. Pattison. On certain Bismuth Compounds. S. 24.

VII. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft.

(Bd. VIII, Heft 8 und 9.)

Lermontoff, Julie. Ueber die Darstellung des normalen Propylènbromids. S. 279.
Müller, Oswald. Ueber Isodibromanthracen. S. 283.
Markownikoff, W. Ueber die Gegenwart von Aceton im diabetischen Urin. S. 286.
Sabanejeff, A. Darstellung und Eigenschaften des Acetylendibromids. S. 287.
Derselbe. Ueber die Verbindung von Aconitsäure mit Bromwasserstoff. S. 290.
Pawloff, D. Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf zinkorganische Verbindungen. S. 291.
Chalfejeff. Nachtrag über Cerotinsäure. S. 325.
Sokolowsky, N. Wirkung des Broms auf Aceton. S. 330.
Przibytek, S. Synthese der α-Oxybuttersäure. S. 335.
Lawrinowitsch, G. Ueber das Pinacolin des Methylaethylacetons. S. 338.
Saytzeff, Michael. Synthese und Eigenschaften des Diallylcarbinols. S. 341.
Kanonnikoff, J., und Saytzeff, Alex. Ueber die Einwirkung von Jodallyl und Jodaethyl auf Ameisensäure-Aethyläther. S. 359.
Saytzeff, Michael und Alex. Synthese und Eigenschaften des Dimethylallylcarbinols. S. 363.

VIII. Annales de Chimie et de Physique.

(V. Th. VIII. Juin 1876.)

Boussingault. Sur la siliciuration du platine et de quelques autres métaux.
Rosenstiehl. Mémoire sur les rosanilines isomères.
Glenard, A. Recherches sur l'alcaloïde de l'ipécacuanha.
Duvillier, E. Action de l'acide nitrique sur les phosphates et les arséniates, de baryte et de plomb.
Amagat, E. H. Recherches sur l'élasticité de l'air sous de faibles pressions.
Bertin. Sur le radiomètre de Croockes.

Berichtigungen.

Jahrg. IX, Heft 19, Seite 1852, Zeile 2 unter dem Strich lies: „$a = \frac{1}{2}$" statt „$a + \frac{1}{2} f$".
- - 19, - 1857, - 8 v. o. lies: „Azobenzol in alkoholhaltigem Aether" statt „Azobenzol in Aether".
- - 19, - 1937, - 11 v. u. lies: „diesen" statt „diversen".

Nächste Sitzung: Montag, 12. Februar.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 12. Februar 1877.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Nach Genehmigung des Protocolls spricht Herr Martius sein Bedauern über die Verzögerung der bereits seit lange für den letzten Jahrgang der Berichte zugesagten photographischen Beilagen aus. Der Vorsitzende kann, da der Redacteur der Berichte abwesend sei, über den Grund dieser auch ihm unwillkommenen Verzögerung keine Angaben machen, glaubt jedoch, dass das Aufkleben der seit lange bereiten Photographieen auf die Cartons diese Störung veranlasst habe.[1])

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Herrn Dr. P. W. Hofmann aus Ludwigshafen, und macht darauf die Mittheilung, dass in Wien unter dem Präsidium Sr. Excellenz des Ritters von Schmerling ein „wissenschaftlicher Club" begründet worden sei und dass die Vice-Präsidenten, die Hofräthe von Hauer, Director der geologischen Reichsanstalt, und Brunner von Wattenwyl, sowie der erste Secretair Doblhof durch Circular die Mitglieder der chemischen Gesellschaft auffordern, bei zeitweiligem Aufenthalte in Wien dem Club als Gäste oder auswärtige Theilnehmer beizutreten. Das Local des Clubs sei I. Eschenbachgasse Nr. 9 erster Stock.

Es gelangen darauf zur Vertheilung einige für diesen Zweck eingesandte Exemplare der „Erfindungsrundschau, Centralorgan für das Patentwesen; systematische Uebersicht der neuesten Erfindungen aller Länder von F. Capitaine, Civil-Ingenieur zu Berlin."

Hr. Frank widmet sodann dem Andenken des am 16. Januar 1877 in Stassfurt verstorbenen Fabrikbesitzers Gustav Lindemann folgende Worte der Erinnerung.

„Lindemann war 1825 als Sohn eines Häuslers in Alt-Stassfurt geboren, erlernte, nachdem er die Dorfschule besucht hatte, das Zimmerhandwerk und ging als Zimmergeselle auf die Wanderschaft.

Nach seiner Heimath zurückgekehrt, trat er als Arbeiter in die Hecker'sche Zuckerfabrik ein und erlangte dort durch Geschick und schnelles Verständniss für maschinelle Anlagen bald die Stellung eines Oberaufsehers.

Nach Errichtung der ersten chemischen Fabriken in Stassfurt wendete sich Lindemann dieser Industrie zu und begann auf seinem

[1]) Die Verzögerung ist in der That dadurch veranlasst, dass die erforderliche Anzahl der Exemplare noch nicht für alle Beilagen geliefert war. Die Red.

kleinen Hausgrundstück in primitivster Weise mit einer, über offenem Feuer betriebenen Pfanne; er selbst war Director, Vorarbeiter und Feuermann in einer Person, die nöthigen Rohstoffe wurden mit einem Gespann Kühe herbeigefahren. Nach und nach erweiterte sich die Anlage, dem rührigen Manne flossen Kapitalien zu, und aus der kleinen „Kaliquetsche“ wurde eine der bedeutendsten, besteingerichteten und bestgeleiteten Fabriken, deren Produkte zu den ersten Marken gehörend, für das Inland wie für den Export stets gesucht waren. Trotz der vielseitigen Thätigkeit, welche die Leitung eines solchen Geschäftes erforderte, fand Lindemann aber auch noch Zeit, sich zu einem tüchtigen Analytiker auszubilden und handhabte chemische Apparate und Waagen mit derselben Sicherheit, mit der er früher Axt und Breitbeil geführt hatte. Auf dem technisch so schwierigen Gebiete der gemischten Salzlösungen, war Lindemann ein Beobachter von selten praktischem Blick und Verständniss und die Stassfurter Industrie verdankt ihm vielfache, wesentliche Fortschritte, wie z. B. die jetzt dort allgemeine, übliche Methode der Kieseritgewinnung von ihm herrührt. Stets hülfsbereit stand er andern Technikern mit seinen werthvollen Erfahrungen gern zur Seite, wie er auch als tüchtiger Bürger das Wohl des Gemeinwesens in vielfachen Ehrenämtern förderte. Sein zu frühes Hinscheiden wird sowohl von seinen Arbeitern wie von seinen Mitbürgern und Kollegen gleich tief betrauert. Er war ein Mann aus eigener Kraft und ein ganzer Mann!

Gerade in jetziger Zeit, welche der deutschen Industrie nach Innen wie nach Aussen schwere Aufgaben bringt, muss der Segen, welchen solche Vorbilder schaffen, doppelt anerkannt werden.“

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden ernannt:

Fräulein Lydia Sesemann, Dr. phil., physikalisch-chemisch. Laboratorium zu Leipzig,

und die Herren:

Dr. Georg Zirnite, Universitäts-Laboratorium, Max Cohn, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Academie, Klosterstr. 36 (durch Liebermann und Tiemann,	Berlin,
Prof. Dr. Pierre de P. Ricketts, Janus S. C. Wells, Ed. G. Love, Assistenten,	an der New-Yorker School of Mines; New-York City, U. S. A.
Marcus Benjamin, 117th. Street East, S. Anthony Goldsmith 142th. Street West,	New-York City U. S. A.

M. Malvern Iles, Fellow of the John Hopkins University, Baltimore U. S. A.

Dr. Georg Schröder, Ferdinand Becker, Alexander Icely, } Universitäts-Laboratorium zu Basel,

August Humbert, Adresse Herren Monnet & Co., La Plaine bei Genf,

Dr. Ernst Ihlée, Zuckerfabrik Groeningen, Regierungsbezirk Magdeburg,

G. Seidel, G. Reinhardt, } physicalisch-chem. Laboratorium zu Leipzig,

Wilhelm Averdam, Eduard Böcking, Gottfried Haas, Georg Metzger, Eduard von Rudzinsky-Rodno, Hermann Sachtler, Heinrich Schnapp, Wilhelm Sonne, Dr. Emil Zeitschel, Assistent, } Chemisches Laboratorium der Universität Würzburg,

Paul Hamberger, Assistent am chemischen Laboratorium der Universität Breslau,

Dr. Francis R. Japp, 40 Meckenheimer-Strasse, Bonn a. R.,

Hermann Götter, Universitäts-Laboratorium Tübingen,

Iwan Ponamoroff, Assistent am Chemischen Laboratorium zu Odessa,

G. L. M. Asmus, 173 Haarlemmer Straat in Leiden,

P. van Romburgh, 8 Wonkersteeg in Leiden,

Gabriel Kasantzeff in Ekaterinburg, Gouvernement Perm, Russland,

Alexis Wischnegradsky, Chemisches Laboratorium der Universität Petersburg,

Professor Dr. H. Schwarz, Fr. Hinteregger, Assistent an der technischen Hochschule, Dr. Friedrich Reibenschuh, Professor an der Realschule, } zu Graz,

August Breuer, Chemisches Institut der Universität Marburg,

Dr. Karl Eickemeyer, Assistent an der Gewerbeschule zu Barmen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren

James F. Elliot, 35 Georgenstrasse, Berlin (durch S. Gabriel und F. Tiemann),

Dr. Gustav Schmidt, Assistent am Chem. Labor. der

Universität St. Petersburg (durch H. Wichelhaus und G. Zierold),

J. Brautlecht, Wendeberg bei Braunschweig (durch R. Otto und C. Pauly),

Edmund von Lippmann, Georg Necker, Martin Schindler, Chemisches Laboratorium des Polytechnicums zu Zürich (durch G. Lunge u. V. Meyer),

Dr. H. Waddell, Tombland Norwich, England, Dr. Anderson, Grammar-School, Norwich, durch G. Archbold und F. Tiemann,

J. J. Neurdenburg, Gasfabrik, Leiden (durch E. Schering und C. Scheibler.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

G. Auerbach. *Anthracen, its constitution, properties, manufacture and derivatives. Translated and edited by* W. Crookes. London 1877. (Vom Herausgeber.)
Kurze Bemerkungen zum Entwurf eines deutschen Patentgesetzes von C. L. Berlin 1877.
Ugo Schiff. *Empirismo e Metodo nella applicazione della Chimica alle scienze naturali e biologiche. Torino* 1877. (V. V.)
Otto Schumann. Ueber die Affinität des Schwefels und des Sauerstoffs zu den Metallen. Inaug.-Diss. Tübingen 1877. (V.)
P. T. Cleve. *Om α-Nitronaftalinsulfonsyra och dell derivater.*
P. T. Cleve. *Om Sulfonaftalid.* (Sep.-Abdr. v. V.)
P. T. Cleve *och* H. Juhlin-Dennefelt. *Om inverkan af fosfor, pentaklorid på β-naphtol.* (Sep.-Abdr. v. V.)
Oskar Widman. *Om en ny syntes af alizarin och om rufigallus, syrans konstitution.* (Sep.-Abdr. v. V.)
Oskar Widman. *Ett bidrag till kännedomen om kondroditens sammansättnig.* (Sep.-Abdr. v. V.)
Axel Ekelund. *Om bestämmande af nickel i nickelhaltig magnetkis.* (Sep.-Abdr. v. V.)
Alb. Atterberg. *Om fosforpentaklorids inverkan på nitrerade naftalinföreningar.* (Sep.-Abdr. v. V.)
Alb. Atterberg. *Om metallsyrornas ferrocyanföreningar.*
Alb. Atterberg. *Om produkterna vid klors inverkan på nitronaftalin och några derivater af desomma.*
O. Pettersson *och* G. Ekman. *Om selens atomvigt.*
Der Naturforscher No. 4.
Polytechnisches Notizblatt No. 2, 3.

Im Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 185; Heft 1.
Chemisches Centralblatt No. 5, 6.
Deutsche Industriezeitung No. 5, 6.
Jahrbuch der K. K. geologischen Reichsanstalt. XXVI. Bd. No. 3 (Juli, August, September).
Zeitschrift für analytische Chemie, 16. Jahrg., Heft 1.

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, Jahrgang 1877, Heft 1, Januar.
Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 3.
Maandblad voor Natuurwetenschappen No. 5.
Revue scientifique No. 32, 33.

Der Schriftführer: A. Oppenheim. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

64. Jul. Jobst u. O. Hesse: Ueber einige Bestandtheile der Cotorinden.

(Eingegangen am 7. Februar; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Die weitere Untersuchung der in letzter Zeit in Deutschland importirten Coto-Rinde hat uns, wie in einer vorläufigen Mittheilung darüber[1]) schon angedeutet wurde, in den Besitz von mehreren Stoffen gebracht, die in mancher Beziehung von Interesse sein dürften. Man erhält diese Substanzen durch Extraction der zerkleinerten Rinde mit Aether. Dabei resultirt eine gelbbraune Lösung, welche nach Entfernung des Aethers einen braunen, harzigen Rückstand liefert, der nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation zeigt.

Diese Krystallmasse besteht vorzugsweise aus Paracotoin, Oxyleucotin und Leucotin, welche durch fractionirte Krystallisation aus heissem Alkohol getrennt werden können.

Paracotoin $C_{19}H_{12}O_6$ bildet gelbe Blättchen, leicht löslich in Chloroform, Aether und kochendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzin, Petroläther und kochendem Wasser. Aus letzterer Lösung wird es bei deren Erkalten in fast farblosen Blättchen erhalten. Es reagirt in alkoholischer Lösung nicht auf Lackmuspapier und ist geschmacklos. In Ammoniak löst es sich nicht; aus heisser alkohol-ammoniakalischer Lösung krystallisirt es unverändert. In verdünnter Kali- oder Natron-Lauge löst es sich mit gelber Farbe, jedoch nur in geringer Menge.

Paracotoin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen dunkler wird. Concentrirte Salpetersäure nimmt es ebenfalls mit gelber Farbe auf, indess wird die Farbe dieser Lösung beim Erwärmen heller. Eisenchlorid reagirt nicht auf Paracotoin, auch gelang es nicht, daraus mittelst Braunstein und Schwefelsäure Benzolchinon noch ein anderes Chinon darzustellen.

Das Paracotoin schmilzt bei 152° (uncorr.) zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. In höherer Temperatur sublimirt es in gelben, glänzenden Blättchen.

[1]) Diese Berichte IX, 1633.

Barytwasser verwandelt es in Paracotoinsäure $C_{19}H_{14}O_7$, entsprechend der Gleichung

$$C_{19}H_{12}O_6 + H_2O = C_{19}H_{14}O_7.$$

Diese Säure bildet ein dem Chromgelb an Farbe gleichkommendes amorphes Pulver, das sich leicht in Aether und Alkohol, fast gar nicht in heissem Benzin löst. Die alkoholische, deutlich sauer reagirende Lösung hinterlässt die Säure beim Verdunsten amorph. Dieselbe Säure entsteht aus dem Paracotoin, wenn dasselbe mit verdünnter Kalilauge gekocht oder auch nur bis auf 80° erwärmt wird. Daneben bilden sich aber noch einige andere Produkte in geringer Menge, von welchen wir das eine Paracumarhydrin nennen.

Das Paracumarhydrin $C_9H_8O_3$ entweicht, falls die Lösung gekocht wird, mit den Wasserdämpfen. Dasselbe bildet zarte, weisse, bei 85° (uncorr.) schmelzende Blättchen, welche sich in Alkohol und Aether leicht, wenig in heissem Wasser lösen. Aus letzterem scheiden sich beim Erkalten wieder Blättchen aus.

Die Entstehung des Paracumarhydrins aus dem Paracotoin mag vielleicht nach folgender Gleichung stattfinden:

$$C_{19}H_{12}O_6 + 2H_2O = CO_2 + 2C_9H_8O_3.$$

Das Paracumarhydrin besitzt einen an Cumarin erinnernden Geruch; wenn es schnell erhitzt wird, so macht sich auch der Geruch nach Gaultheriaöl und Bittermandelöl bemerkbar.

Versucht man von neuem, es mit den Wasserdämpfen zu destilliren, so bemerkt man, dass nur ein kleiner Theil davon übergeht, während der grössere Theil im Destillationsgefäss, in Wasser gelöst, zurückbleibt. Durch Ausschütteln dieser wässrigen Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren werden weisse, blättrige Krystalle von äusserst angenehmem Geruch erhalten, welche bei 81 — 82° schmelzen. Dieselbe Substanz entsteht auch bei Behandlung des Paracumarhydrins mit Chlorzink. Augenscheinlich verliert das Paracumarhydrin in beiden Fällen Wasser und bildet sich das der Paraoxybenzoësäure entsprechende Paracumarin.

Wir haben diese Substanz mit Cumarin verglichen, fanden aber, dass sich beide Substanzen nur im Geruche gleich sind. Während sich das Cumarin aus verdünntem Alkohol in vierseitigen Prismen abscheidet, bildet die von uns als Paracumarin angesprochene Substanz glänzende Blättchen. Auch ist der Schmelzpunkt des Cumarins ein anderer. Zwenger und Bodenbender[1]) fanden denselben an Cumarin, aus *Melilotus officinalis* dargestellt, zu 67°, Perkin[2]) bei dem aus Acetosalicylaldehyd zwischen 67 und 67,5°. Unsere Probe von Cumarin, welche ganz bestimmt kein künstliches war, kam

---

[1]) Liebig's Annalen 126, S. 261.

[2]) Ibid. 147, S. 282.

zwischen 70 und 71° ins Schmelzen. Vermuthlich war unser Cumarin Buttersäure-Cumarin, das nach Perkin ebenfalls zwischen 70 und 71° schmilzt.

Wahrscheinlich geht das Paracumarhydrin bei geeigneter Behandlung mit Kalilauge in Paracumarsäure über. Wir haben in der That bei der eben angeführten Zersetzung des Paracotoins eine Säure erhalten, welche, in kleinen Nadeln krystallisirbar, gegen 200° schmilzt, also nahezu bei derselben Temperatur wie nach Tiemann und Mendelsohn[1]) die Paracumarsäure. Uebrigens bildete unsere Säure gelbe Krystalle und gab bei der Verbrennung nur 60,91 pCt. C und 4,05 pCt. H. (Paracumarsäure verlangt 65,88 pCt. C und 4,87 pCt. H.)

Wenn Paracotoin mit Kaliumhydroxyd geschmolzen wird, so entwickelt sich nur ein schwacher Geruch nach Paracumarhydrin, dagegen bildet sich unter Wasserstoffentwicklung in nicht unbedeutender Menge eine Säure, welche in manchen Dingen wie z. B. im Verhalten zu Eisenchlorid mit der Protocatechusäure übereinkommt, in andern aber davon verschieden ist. Wir haben die procentische Zusammensetzung dieser Säure noch nicht ermittelt.

Ausser dieser Säure entsteht beim Schmelzen des Paracotoins mit Kaliumhydroxyd noch eine flüchtige Säure (anscheinend Ameisensäure) und bei unvollkommener Zersetzung auch eine braune Harzsäure.

Oxyleucotin $C_{21} H_{20} O_7$. — Die Trennung desselben von dem Leucotin bietet wegen der grossen Löslichkeit des letzteren in Alkohol keine Schwierigkeit dar; von den letzten Resten Paracotoins befreit man es zweckmässig durch erwärmte, verdünnte Kalilauge, welche das Paracotoin löst, beziehungsweise zersetzt.

Das aus Alkohol krystallisirte Oxyleucotin bildet dicke, schwere, weisse Prismen, vierseitig mit schräger Abstumpfung an den Enden, schmelzbar bei 133° (uncorr.). Das geschmolzene Oxyleucotin erstarrt beim Erkalten amorph; kleine Mengen davon verflüchtigen sich anscheinend unverändert, ohne indess ein Sublimat zu bilden.

Es löst sich leicht in heissem Alkohol, in Chloroform und Aether, wenig in kaltem Alkohol, gar nicht in kaltem Wasser und in Alkalien. Es ist geschmacklos, neutral und bewirkt in chloroformischer Lösung keine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit dunkelgelber Farbe auf, welche beim Erwärmen dunkelsafrangelb wird.

Concentrirte Salpetersäure löst es beim Erwärmen mit blaugrüner Farbe und lässt ein bläulichschwarzes Harz entstehen, welches sich in Alkohol ebenfalls mit blaugrüner Farbe löst, doch verwandelt letztere Lösung ihre Farbe bald in rothbraun.

[1]) Diese Berichte X, S. 66.

Schmelzendes Kaliumhydroxyd erzeugt aus dem Oxyleucotin eine eisengrünende, krystallisirbare Säure, welche von der Protocatechusäure ebenfalls verschieden ist.

Leucotin (zusammengezogen aus: Leukocotoin), $C_{21} H_{20} O_6$, gleicht dem Oxyleucotin bezüglich seines Verhaltens zu Schwefelsäure und zu Salpetersäure, löst sich dagegen sehr leicht in Alkohol, Benzin und Aether, bildet sehr zarte, leichte, weisse Prismen und schmilzt schon bei 97° (uncorr.). In chloroformischer Lösung zeigt es ebenfalls kein Drehungsvermögen.

Es findet sich in der fraglichen Cotorinde in grosser Menge vor.

Hydrocotoin $C_{22} H_{20} O_6$ bleibt in der alkoholischen Mutterlauge gelöst, welche bei der Gewinnung des erstgenannten Krystall-Gemisches von Paracotoin, Oxyleucotin und Leucotin resultirt. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein braunes Harz, dem durch sehr verdünnte Aetzlauge das Hydrocotoin entzogen werden kann. Ueberschüssige Salzsäure erzeugt dann in dieser Lösung einen röthlichgelben, flockigen Niederschlag. Dieser wird in wenig heissem Alkohol gelöst, worauf beim Erkalten desselben Hydrocotoin krystallisirt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Das Hydrocotoin wird auf diese Weise in glänzenden, blassgelben Prismen, aus kochendem Wasser in zarten, weissen Nadeln erhalten. Es ist neutral, geschmacklos und zeigt in Chloroform-Lösung bei $p = 2$ und $t = 15^0$ ebenfalls keine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes. Bei 98° (uncorr.) schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren, selbst durch Kohlensäure gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es gelb, Salpetersäure beim Erwärmen purpurroth.

Beim Verdünnen der letzteren Lösung mit Wasser scheidet sich ein purpurrother, anscheinend amorpher Niederschlag ab, der sich mit der gleichen Farbe in kaltem Alkohol löst.

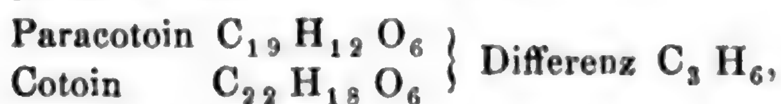
Das Hydrocotoin entwickelt beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure oder beim Verbrennen seines Bleisalzes einen an Hyacinthen erinnernden Geruch. Dadurch unterscheidet es sich von allen in dieser Mittheilung besprochenen Verbindungen. —

Die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen liessen eine wiederholte Untersuchung über Cotoin[1]) wünschenswerth erscheinen, insbesondere als wir inzwischen in den Besitz grösserer Mengen dieses Körpers gekommen sind und mit Methoden bekannt wurden, welche uns ein ganz harzfreies Cotoin darzustellen gestatteten.

[1]) Neues Repertorium für Pharmacie 25, S. 28.

Wir fanden zunächst an dem ganz reinen Cotoin die früher für diesen Körper angegebenen Eigenschaften wieder, dagegen den Schmelzpunkt bei 130°, während derselbe früher zu 124° ermittelt wurde. Indess drückt schon eine äusserst geringe Beimengung von Harz den Schmelzpunkt wesentlich herab.

Was die Formel des vollkommen reinen Cotoins betrifft, so ist dieselbe zufolge der übereinstimmenden Resultate von vier Analysen, zu denen das Material in je verschiedener Weise beschafft wurde, $C_{22}H_{18}O_6$. Hiernach könnte das Cotoin als homolog zu dem Paracotoin angesprochen werden, denn es ist



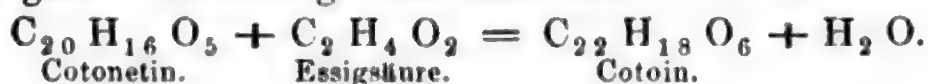
$$\left.\begin{array}{ll}\text{Paracotoin} & C_{19}H_{12}O_6 \\ \text{Cotoin} & C_{22}H_{18}O_6\end{array}\right\} \text{Differenz } C_3H_6,$$

allein es wollte uns nicht gelingen, beim Erhitzen des Cotoins mit Kalilauge eine entsprechende Zersetzung dieser Substanz hervorzubringen. Zwar bildete sich der eigenthümliche Geruch nach Paracumarhydrin, doch konnte diese Substanz nicht in greifbarer Form erhalten werden.

Wenn das Rohcotoin mit kochendem Wasser behufs der Reindarstellung behandelt wird, so besteht die erste Krystallabscheidung in der Regel aus fast reinem Cotoin, die späteren Fractionen enthalten aber mehr und mehr von einer zweiten Substanz beigemengt, die wir Cotonetin nennen.

Cotonetin $C_{20}H_{16}O_5$ krystallisirt in zarten, fast weissen Blättchen und unterscheidet sich dadurch leicht von seinem Begleiter in der früheren Cotorinde, dem Cotoin, das nur in vierseitigen, meist gekrümmten, gelben Prismen erhalten wird. Das Cotonetin schmilzt schon bei 74° (uncorr.); es löst sich leicht im Aether, Alkohol und Chloroform, schwieriger in heissem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst es gelb, Salpetersäure dagegen blutroth, namentlich beim Erwärmen. In alkoholischer Lösung erzeugt Eisenchlorid eine braunrothe Färbung, bei grösserer Concentration auch einen schwarzen Niederschlag.

Die Beziehungen des Cotonetins zu dem Cotoin finden vielleicht in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck:



$$\underset{\text{Cotonetin.}}{C_{20}H_{16}O_5} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Cotoin.}}{C_{22}H_{18}O_6} + H_2O.$$

Durch Einführung von 2 At. Wasserstoff in das Molekül des Cotoins mag denn wohl aus letzterem das Hydrocotoin gebildet werden.

$$\underset{\text{Cotoin.}}{C_{22}H_{18}O_6} + H_2 = \underset{\text{Hydrocotoin.}}{C_{22}H_{20}O_6}$$

Wir beabsichtigen später darauf zurückzukommen. Für jetzt sei nur noch angeführt, dass Hr. Dr. Burkart, praktischer Arzt in Stuttgart, das Paracotoin, Oxyleucotin und Leucotin bezüglich ihrer Wirkung auf den menschlichen Körper geprüft hat und darüber demnächst

in einem medicinischen Fachblatt berichten wird, und dass ferner das in den Handel gebrachte Paracotoin immer noch eine geringe Menge Oxyleucotin enthält, dessen vollständige Trennung ohne eine erhebliche Preiserhöhung des Präparats uns zur Zeit noch nicht gelungen ist. In Folge dessen giebt das käufliche Paracotoin beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure eine grüne Lösung.

Das Paracotoin selbst hat inzwischen auf die Mittheilung des Einen von uns[1]) eine sich täglich steigernde Anwendung gegen alle Formen von Diarrhoe gefunden; nach dem Ausspruche ärztlicher Autoritäten ist einzig der zur Zeit noch hohe Preis ein Hinderniss bei Behandlung unbemittelter Kranken. Es ist jedoch zu hoffen, dass bei künftigen Bezügen grösserer Partien von Cotorinde, deren Preis sich wesentlich billiger stellen und damit der letzte Anstoss für die allgemeine Verwendung des ausgezeichneten Mittels gehoben sein dürfte.

---

65. M. Conrad und W. R. Hodgkinson: Ueber eine neue Synthese aromatisirter Fettsäuren.

(Eingegangen am 7. Februar; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Durch Einwirkung von Natrium auf Alkylacetate wurden bisher acetessigsaures Aethyl, Methyl, Isobutyl und Isamyl erhalten. Wir stellten denselben Versuch beim Benzylacetat an, um zu sehen, ob auch hier der entsprechende Acetessigsäure-Benzylester resultirt. Zu diesem Zwecke brachten wir 300 Grm. reines Benzylacetat und 12 Grm. in dünne Scheiben geschnittenes Natrium in eine tubulirte mit Rückflusskühler versehene Retorte. Das Natrium wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig ein, dagegen äusserst stürmisch und unter Entwicklung von Wasserstoff bei 120°. Die bräunlich gefärbte Reactionsmasse wurde so lange erwärmt, bis alles Metall gelöst war, und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Auf der Lösung des Natriumsalzes bildete sich eine ölige Schicht. Dieselbe wurde abgehoben und die wässrige Lösung so lange mit Aether geschüttelt, bis alles von dem ölförmigen Produkte daraus entfernt war. Das zuerst abgehobene Oel wurde zugleich mit dem ätherischen Rückstand mehrmals der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei wurde ausser dem unveränderten Benzylacetat eine Flüssigkeit erhalten, die über 300° und ohne Zersetzung überging.

Dieselbe ergab bei der Analyse 6.96 pCt. H und 79.78 pCt. C, also die Formel $C_{16}H_{16}O_2$ (berechnet 6.50 pCt. H und 80.00 pCt. C.) — Um die Natur dieser hochsiedenden Flüssigkeit aufzuklären, wurde sie längere Zeit mit Barytwasser gekocht, die ölige Schicht abgehoben

---

[1]) Diese Berichte IX, 1633.

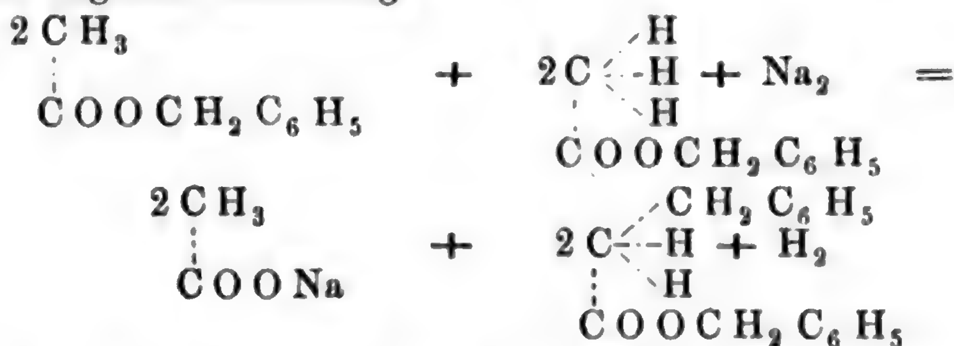
und vollständig durch Aether ausgeschüttelt und aus der heissen wässrigen Lösung das überschüssige Bariumhydrat durch Kohlensäure ausgefällt. Die neutrale Lösung des Bariumsalzes lieferte mit Silberacetat, Kupfernitrat und Zinkacetat Niederschläge und gab auch bei Zusatz von Salzsäure eine ölige Ausscheidung, die alsbald erstarrte, durch Aether und Benzol aufgenommen wurde und mit Wasserdämpfen sich verflüchtigte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 46°. Aus der Analyse ergab sich die Formel $C_9 H_{10} O_2$

	Berechnet.	Gefunden.
H	6.67	6.93
C	72.00	71.81.

Nach den oben angegebenen Eigenschaften und den weiteren Analysen des Barium- und Silbersalzes ist kein Zweifel, dass hier die β-Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure vorliegt. Daraus ergiebt sich aber ferner, dass das ursprünglich erhaltene Produkt von der Zusammensetzung $C_{16} H_{16} O_2$ als der Benzylester dieser Säure oder als Hydrocinnameïn aufzufassen ist.

Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes erhielten wir mit Kupfernitrat einen verhältnissmässig geringen Niederschlag, aus dem ebenfalls Hydrozimmtsäure freigemacht wurde; der grösste Theil der wässrigen Lösung bestand aus Natriumacetat. Das daraus dargestellte Silbersalz gab 1.82 pCt. H und 14.51 pCt. und 64.08 pCt. Ag während sich für Silberacetat berechnet 1.79 pCt. H und 14.37 pCt. C und 64.60 Ag.

Die Einwirkung von Natrium auf Benzylacetat verläuft also nicht wie bei den bisher verwendeten Alkylacetaten, sondern hauptsächlich im Sinne folgender Gleichung



Das in der wässrigen Lösung befindliche hydrozimmtsaure Natrium scheint nach vorläufig angestellten Versuchen in Folge weiterer Einwirkung des Natriums auf Hydrocinnameïn entstanden zu sein.

Wir sind jetzt beschäftigt, auch mit den Benzylestern anderer Säuren dieselben Versuche anzustellen und können auch hierüber schon eine kurze Mittheilung machen.

Wird Kaliumbutyrat mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man eine angenehm riechende bei 235° siedende Flüssigkeit, den Buttersäurebenzylester. Auch auf diesen wirkt Natrium beim Erwärmen lebhaft ein

unter Entwicklung von Wasserstoff. Hält man genau das beim Benzylacetat angegebene Verfahren ein, so bekommt man eine Flüssigkeit, die bei einer Luftleere von 12 Ctm. Quecksilberdruck bei 240—250° siedet und 7.20 pCt. H und 81.01 pCt. C giebt, während für Phenylvaleriansäurebenzylester 7.48 pCt. H und 80.70 pCt. C berechnet sind. In der wässrigen Lösung befindet sich zum grössten Theil Natriumbutyrat. — Durch Verseifen des Valeriansäurebenzylesters mit Barytwasser und nachheriges Ansäuern erhält man eine in Wasser unlösliche Säure, deren Schmelzpunkt bei 78° liegt. Die Analyse ergab 7.45 pCt. H und 74.04 pCt. C.

Die Theorie verlangt für Phenylvaleriansäure 7.86 pCt. H und 74.12 pCt. C. Ueber die Natur und das Verhalten dieser Säure hoffen wir bald ausführlichere Mittheilungen machen zu können, und ebenso über die Einwirkung des Natriums auf Propionsäure- Hydrozimmtsäure- und Oxalsäurebenzylester.

Würzburg, Universitäts-Laboratorium.

---

66. A. Wüllner[1]): Ueber die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur und über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfes.

(Eingegangen am 1. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem Hefte No. 17 vom 22. November 1876 dieser Berichte finde ich eine Mittheilung von Hrn. F. C. G. Müller, welche den an die Spitze dieser Zeilen gestellten Titel trägt. In derselben bespricht Hr. Müller die Erfahrung, dass reiner Wasserdampf in eine Salzlösung geführt die Temperatur der Salzlösung bis nahe zu ihrem Siedepunkt erhöhen kann, und zieht aus dieser Erfahrung den Schluss, dass die von Magnus und mir vertretene Ansicht, wonach die Temperatur der aus siedenden Salzlösungen entweichenden Dämpfe der Temperatur der Lösung gleich ist, unrichtig sei.

Demgegenüber möge mir die Bemerkung gestattet sein, dass die Erfahrung, welche Hrn. Müller neu zu sein scheint, sowohl Magnus als mir bei Besprechung jener Frage durchaus bekannt war, ja dass die Thatsache, dass der Dampf reinen Wassers, in eine Salzlösung geleitet, dieselbe bis nahe zum Siedepunkt erwärmt, schon vor 54 Jahren von Gay-Lussac als eine längst bekannte erwähnt wird. Magnus beschreibt[2]) in der auch von Hrn. Müller erwähnten Abhandlung über die Temperatur der aus siedenden Salzlösungen ent-

[1]) Bis zur Veröffentlichung des Nachtrags von F. C. G. Müller zurückgestellt. Der Verfasser ist durch den Inhalt des Nachtrages aber nicht zu Aenderungen veranlasst worden. W.

[2]) Poggendorff's Annalen Bd. 112, p. 410.

weichenden Dämpfe den Versuch, dass ein Thermometer, dessen Kugel mit einer Salzlösung befeuchtet ist, in Wasserdampf gehalten eine Temperatur zeigt, welche höher ist als 100° und fährt dann fort: Diese Thatsache ist aber nicht neu. Hr. Faraday hat schon im Jahre 1822 eine Note in den Annales de Chimie et de Physique veröffentlicht, in welcher er Versuche beschreibt, bei denen die Kugel eines Thermometers mit Salzen bestreut und dann einem aus Wasser sich entwickelndem Dampfstrome ausgesetzt wurde. Das Thermometer nahm dann stets eine höhere Temperatur an als 100° C., besonders, wenn es horizontal gehalten wurde, um zu verhindern, dass das an dem Stiel sich niederschlagende Wasser an demselben herabfliesse und das Salz abspüle. Noch entschiedener beobachtete Hr. Faraday die Erwärmung, wenn er die Kugel seines Thermometers mit leinenem oder wollenem Zeuge umgab und dann mit Salz bestreute.

Bei der Veröffentlichung jener Note hat Gay-Lussac als Redacteur der Annales de Chimie et de Physique derselben einige Bemerkungen folgen lassen, in denen er zunächst behauptet, dass die in derselben enthaltene Thatsache schon seit längerer Zeit in Frankreich bekannt gewesen sei, dass man daselbst auch die Lösungen von Salzen durch Wasserdämpfe bis zu den Temperaturen erwärmt habe, bei welcher sie kochen, also bis zu Temperaturen, die höher sind als die der eingeleiteten Dämpfe. Alsdann sagt Gay-Lussac in Bezug auf die von Faraday in jener Note gemachte Ausserung: dass der aus kochenden wässerigen Salzlösungen aufsteigenden Dampf dieselbe Temperatur habe wie der von Wasser, welches unter demselben Drucke kocht. „Sans invoquer ici le secours de la théorie, nous pouvons affirmer, d'après le témoignage irrécusable de l'experience, que la temperature de la vapeur fournie par un liquide quelconque, sous une pression quelconque est exactement celle de la couche liquide immediatement en contact avec la vapeur."

Bisher hat man also in der Erwärmung einer Salzlösung über die Temperatur des Dampfes hinaus keinen Grund gesehen, dass die aus den Lösungen entweichenden Dämpfe eine niedrigere Temperatur haben sollen als die Lösung, ich vermisse auch in den Bemerkungen des Hrn. Müller selbst die leiseste Andeutung, weshalb denn aus jener Thatsache die niedrigere Temperatur der Dämpfe folgen soll. Eine Begründung dieses Schlusses würde auch wohl schwierig sein, da gerade der entgegengesetzte Schluss richtig ist. Aus der Thatsache, dass Dampf von 100° in eine Salzlösung geleitet, dort condensirt wird, folgt, dass aus der Lösung sich nicht gesättigter Dampf von 100° entwickeln kann. Indess, da Hr. Müller theoretische Erwägungen und Bedenken bei Seite lässt, will auch ich auf solche nicht eingehen.

Nur noch eine thatsächliche Bemerkung. Hr. Müller sagt S. 1631, „Was nun die Versuche von Magnus betrifft, so ist zu bedenken, dass jener Forscher sie wegen ihrer geringen Uebereinstimmung selber nicht für völlig beweisend erhält.“ Dieser Satz ist zum mindesten ungenau, denn Magnus schliesst die Mittheilung seiner Versuche mit folgendem Satze:

„Soviel ist indess durch diese Versuche bewiesen, dass die Dämpfe, welche aus kochenden Salzlösungen aufsteigen, eine höhere Temperatur als 100° haben, und eine um so höhere, je höher die Temperatur der kochenden Lösung ist. Dass sie aber dieselbe Temperatur wie diese Lösung haben, ist mir nicht gelungen nachzuweisen und ich zweifele, dass dies möglich sein wird. Denn wenn die Wände des Dampfraumes auf der Temperatur der Lösung erhalten werden, so ist man, wie schon oben bemerkt nicht sicher, dass nicht die Erwärmung von diesen Wänden hervorgebracht ist, haben dagegen die Wände eine niedrigere Temperatur, so wird auch die Temperatur des Thermometers niedriger ausfallen.“

Magnus hält also, und ganz mit Recht, seine Versuche für völlig beweisend, dass die Ansicht, die Temperatur der aus den siedenden Salzlösungen entweichenden Dämpfe sei 100°, unrichtig sei. Wenn Hr. Müller schliesslich glaubt, meine Versuche über die Spannung der Wasserdämpfe von Salzlösungen ständen seiner Ansicht, dass der Dampf der siedenden Salzlösung die Temperatur 100° habe, nicht entgegen, so hat er wohl übersehen, dass ich direkt gezeigt habe, dass der Dampf über einer Salzlösung bei der Temperatur 100° einen kleinern Druck ausübt als den der Atmosphäre.

---

67. Robert Schiff: Bemerkung.

(Eingegangen am 7. Februar.)

In dem mir soeben zugegangenen Heft No. 1 der Berichte referirt Hr. Radziszewski über eine von ihm begonnene Untersuchung des Hydrobenzamids, Amarins und Lophins und über die Beziehungen dieser 3 Körper untereinander. Schon seit einiger Zeit beschäftigte ich mich mit demselben Gegenstand, indem ich auch das Furfuramid und das Furfurin in das Bereich meiner Untersuchungen zog.

Die Versuche betreffend das Hydrobenzamid und isomere Körper habe ich auf Radziszewski's Anzeige hin suspendirt, behalte mir aber vor, über Furfuramid und Furfurin meine Untersuchungen fortzusetzen und hoffe darüber baldigst berichten zu können.

Rom, Istituto chimico, 3 Februar 1877.

---

68. C. Hensgen: Einwirkung trockener Salzsäure auf Sulfate.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Wasserfreies Magensiumsulfat ($MgSO_4$) lässt sich erst bei anfangender Rothgluth durch trockenen Chlorwasserstoff zersetzen, verhält sich daher ebenso wie die wasserfreien Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden.[1]) Es ist nöthig die Temperatur nicht weiter zu erhöhen, da sonst ein grosser Theil des entstehenden Chlorids mit verdampft.

0.6412 Grm. gaben nach drei Stunden der Einwirkung in der Vorlage 1.0582 Grm. $BaSO_4$ entspr. 67.99 pCt. SO_4.

Der noch Schwefelsäure haltende Rückstand gab 0.1706 Grm. $BaSO_4$ entspr. 10.962 pCt. SO_4.

$MgSO_4$ verlangt 80 pCt. SO_4.

Die Zersetzung war mithin keine vollständige, was sich auch aus der Chlorbestimmung im Rückstande ergiebt; es wurden erhalten 1.543 $AgCl = 0.3602$ Cl oder 56.17 pCt. Bei vollständigem Uebergang von $MgSO_4$ in $MgCl_2$ werden verlangt auf 80 pCt. SO_4 59.16 pCt. Cl.

Die Einwirkung von Salzsäuregas auf das Bittersalz ($MgSO_4 + 7H_2O$) geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Die Krystalle schmelzen zu einer klaren Flüssigkeit und diese scheidet nach einiger Zeit unter fortwährender starker Absorption von Salzsäure ein Krystallpulver aus. Diese Abscheidung ist so beträchtlich, dass zu Ende des Versuches der ganze Kolbeninhalt in einen steifen Krystallbrei übergegangen ist, von dem sich selbst durch Absaugen kaum etwas Flüssigkeit trennen lässt.

An gewöhnlicher Luft zerfliesst die Masse unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen und krystallisirt nach einiger Zeit wieder vollständig in grossen Krystallen.

Die aus zwei verschiedenen Analysen von diesen Krystallen erhaltenen Zahlen sind folgende.

	1.2087 Grm. gaben:	0.8240 Grm. gaben:
Mg	10.002 pCt.	9.975 pCt.
SO_4	39.83 -	39.31 -
H_2O	45.97 -	45.88 -
(Cl)	2.06 -	2.08 -
	97.862 pCt.	97.245 pCt.

Die geringe Menge des gefundenen Chlors deutet wohl nur auf eine Verunreinigung hin. Die aus den Analysen sich berechnenden

[1]) Diese Berichte IX, S. 1671 und Boussingault, Compt. rend. 78, 593.

Werthe stimmen annähernd auf die Formel $Mg\,SO_4 + 6\,H_2\,O$, wenn wir das Chlor ausser Betracht lassen. Die procentische Zusammensetzung dieses Satzes ist folgende:

$$Mg = 10.52;\ SO_4 = 42.11;\ H_2\,O = 47.36.$$

Ueber Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet, erhält man nach einigen Tagen aus dem Krystallbrei ein zartes weisses Pulver, das nach der Analyse aus $Mg\,SO_4$ besteht.

0.5394 Grm. gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.5288 Rückstand (Sulfat), dies ist gleich 99.5 pCt.

Die bei der Einwirkung von $H\,Cl$ auf $Mg\,SO_4 + 7\,H_2\,O$ aufgenommene Quantität Salzsäure wurde durch einen besonderen Versuch bestimmt.

33.77 Grm. zeigten nach 3½stündigen Behandeln mit $H\,Cl$ eine Gewichtszunahme von 12.52 Grm., welche nur aus $H\,Cl$. bestehen konnte. Ein Molekül des Sulfates in Grm. ausgedrückt = 246 würde zu einer Zersetzung nach der Gleichung:

$$Mg\,SO_4 + 2\,H\,Cl = Mg\,Cl_2 + H_2\,SO_4$$

73 Grm. nöthig haben, was für 33.77 Grm. einer Aufnahme von 10.02 Grm. H. Cl entsprechen würde. Diese Zahl nähert sich der gefundenen von 12.52 Grm.; jedoch scheint trotzdem eine Zersetzung nach dieser Gleichung nicht stattgefunden zu haben, es sprechen dagegen folgende Thatsachen:

Wasserfreie schwefelsaure Magnesia ist in vollständig concentrirter Salzsäure kaum etwas löslich. Das 7fach gewässerte Salz löst sich nur deshalb darin, weil es die concentrirte Säure mit seinem Krystallwasser verdünnt, leitet man jedoch dann Salzsäure ein, so fällt mit der zunehmenden Concentration der Säure Sulfat wieder aus.

Zu der Menge der aufgenommenen Salzsäure kann man auf anderem Wege gleichfalls gelangen.

Nach Roscoe und Dittmar[1]) absorbirt 1 Grm. $H_2\,O$ bei 16° C. 0.724 Grm. $H\,Cl$, nach eigenen Versuchen von mir absorbirten 50 Grm. $H_2\,O$ bei 12—16° C. im Mittel 40 Grm. $H\,Cl$. Hiernach würde die Absorption durch das Krystallwasser der 33.77 Grm. wasserhaltigen Sulfates eine Zahl — 12.829 Grm. — ergeben, welche mit der gefundenen viel besser übereinstimmt.

Es liesse sich eine Erklärung über den Process dahin aufstellen, dass bei der Einwirkung von $H\,Cl$ auf $Mg\,SO_4 + 7\,H_2\,O$ sich zuerst das Krystallwasser mit $H\,Cl$ sättigt, wobei zu Anfang das Sulfat, so lange die entstehende wässerige Salzsäure nicht zu concentrirt ist, in Lösung geht, dann aber in dem Maasse, als die Concentration zunimmt, wieder Sulfat abgeschieden wird.

---

[1]) Annal. Pharm. 112. 327.

Dafür spricht auch die Thatsache, dass man bis jetzt ein saures Salz auf diese Weise nicht hat erhalten können.

Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5H_2O$)

wird durch trockenen Chlorwasserstoff vollständig nach der Gleichung

$$CuSO_4 + 2HCl = CuCl_2 + H_2SO_4$$

zersetzt, wobei das entstehende Chlorid zum grössten Theil mit 2 Verb. Gew. Krystallwasser in feinen grünen Nadeln sich ausscheidet. Der Versuch muss, um genaue Zahlen erhalten zu können, vorsichtig angestellt werden und ist das Gefäss bei schnellem Zutritt von HCl gut abzukühlen, weil sonst leicht ein Theil des Chlorids wasserfrei wird.

Angewandt zu einem quantitativen Versuche wurden 14.712 Grm. Nach beendeter Reaction wurde der gesammte Kolbeninhalt in Wasser gelöst, auf 250 Cc. verdünnt und davon je 50 Cc. zur Chlorbestimmung verwandt.

1) 50 Cc. gaben 3.7480 Grm. AqCl = 4.7667 Grm. HCl auf 14.712 Grm. Sulfat berechnet.

2) 50 Cc. gaben 3.7476 Grm. AgCl = 4.7661 Grm. HCl ebenfalls auf die angewandte Menge berechnet.

Nach obiger Gleichung brauchen 14.7120 Grm. Sulfat 4.306 Grm. HCl. Es darf nicht auffallen, dass hier etwas zu viel Salzsäure gefunden wurde, jedenfalls rührt dies her von einer Absorption durch das restirende Krystallwasser in Gemeinschaft mit der frei gewordenen Schwefelsäure.

---

69. W. Heintz: Zur Klärung.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Seite 1904 des Jahrgangs 1876 dieser Berichte sagt E. Mulder: „Hervorzuheben ist der Unterschied zwischen dem was Heintz und was ich fand, betreffend das Verhalten von β-Amidopropionsäure beim sogenannten Schmelzen, das nach meinen Befinden mit der Zersetzung zusammenfällt."

In den Annalen der Chemie Band 156, S. 47 gebe ich an: „In der Hitze schmilzt es (das Aethylenalanin, die β-Amidopropionsäure) unter Blasenwerfen und Bräunung".

Seite 48 sage ich weiter: „Beim Erhitzen bis 160° verändert es sich nicht, bei 170° aber bräunt es sich allmälig, tritt also in den Zustand beginnender Schmelzung und sublimirt äusserst langsam in Form federartig auf grösseren Nadeln parallel aufsitzender, farbloser Nädelchen".

Ich überlasse dem Leser den Versuch, einen Unterschied in dem Wesen der beiden Angaben herauszufinden.

70. H. Beckurts und R. Otto: Eine einfache Methode der Darstellung von Propionsäure aus Propionitril.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Methode beruht auf der leichten Zersetzbarkeit des Nitril durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Wasser von einem bestimmten Gehalt an Säure und der Unlöslichkeit der dabei sich bildenden Propionsäure in der gleichzeitig entstehenden sauren Lösung von Ammonsulfat. Man verfährt auf folgende Weise. Je 50 Grm. Propionitril werden in einem Kolben mit angefügtem Steigerohr mit 150 Grm. eines Gemisches aus 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser im Oelbade auf beiläufig 100° erwärmt, wobei sich nach kurzer Zeit die anfangs ganz klare Flüssigkeit unter Abscheidung von Propionsäure trübt. Wenn die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht nicht mehr zunimmt, (bei Anwendung von 50 Grm. Nitril waren dazu 2 Stunden erforderlich) ist die Reaction beendigt. Man lässt dann auf ungefähr 50° erkalten, hebt die ganz farblose und fast reine Fettsäure ab und befreit sie durch einmalige Rectification mit eingesenktem Thermometer von Spuren beigemengten Wassers und Ammonsulfats.

Die Ausbeute nach dieser Methode ist fast quantitativ. 50 Grm. Nitril gaben 60 Grm. rohe Säure, die bei der Destillation bis auf einen ganz geringen, niedriger und resp. höher siedenden Bruchtheil bei 138—140° übergingen. Der Siedepunkt der reinen Propionsäure liegt bei 140°. Die theoretische Ausbeute hätte 67.3 Grm. betragen müssen.

Zum Ueberfluss haben wir aus einer kleinen Menge der so erhaltenen Säure das Silbersalz dargestellt. Es krystallisirte aus heissem Wasser in farblosen, dünnen Nadeln und Büscheln, war in kaltem Wasser wenig löslich und enthielt 59.8 pCt. $AgC_3H_5AgO_2$ verlangt 59.7 pCt. Ag.

Auch mittelst eines Gemisches aus gleichen Vol. Schwefelsäure und Wasser lässt sich das Nitril leicht in die Säure überführen. Die sich abscheidende Propionsäure enthält dann aber eine grössere Menge Wasser, als bei Anwendung des oben empfohlenen Verhältnisses zwischen Schwefelsäure und Wasser. 30 Grm. Propionitril waren beim Erwärmen mit 80 Grm. des an Schwefelsäure ärmeren Gemisches in 2 Stunden umgewandelt. Statt der theoretischen Ausbeute: 40.4 Grm. wurden 37 Grm. rohe Säure erhalten, wovon jedoch bei der Rectification ein verhältnissmässig grösserer Theil, als von der mittelst eines Gemisches von 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser aus 50 Grm. Nitril erhaltenen Propionsäure unter 140° überging.

Die Methode dürfte der bislang angewandten und bekannten Methode der Darstellung der Propionsäure aus Propionitril (Zerlegung des Nitril durch Kalilauge u. s. w.) schon wegen der Schnelligkeit, mit welcher sie zum Ziele führt, entschieden vorzuziehen sein. Sie wird sich ohne Zweifel auch für die Darstellung anderer Säuren aus ihren entsprechenden Nitrilen verwenden lassen und vielleicht auch die Gewinnung solcher Säuren aus ihren Nitrilen ermöglichen, welche in alkalischer Flüssigkeit nicht bestehen können. Wir erinnern daran, dass wir mittelst dieser Methode das α-Dichlorpropionitril in die entsprechende Dichlorpropionsäure übergeführt haben, eine Verbindung, die durch Alkalien leicht in Monochloracrylsäure und weiter abliegende Zersetzungsprodukte übergeführt wird [1]).

---

71. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitril.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Einwirkung von Chlor auf Propionitril bildet sich ausser dem flüssigen α-Dichlorpropionitril je nach den Umständen in grösserer oder geringerer Menge ein gleich zusammengesetztes festes Substitutionsprodukt, welches aus Weingeist in rhombischen Tafeln oder Säulen krystallisirt, die bei 73^0.5 schmelzen. Es ist in dem nach der Destillation des flüssigen Disubstitutes bleibenden Rückstande in mehr oder weniger reinem Zustande enthalten und lässt sich durch Umkrystallisiren desselben aus siedendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle isoliren und reinigen. Schon im Jahre 1860 hat der Eine von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Verbindung eine polymere Modification des flüssigen der α-Dichlorpropionsäure entsprechenden Substitutionsproduktes sei [2]). Die folgenden Thatsachen machen diese Annahme, die sich durch Bestimmung der Dampfdichte nicht beweisen lässt, weil die Verbindung beim Erhitzen sich partiell zersetzt, in hohem Grade wahrscheinlich.

Kocht man das feste Dichlorpropionitril mit einem Gemische aus Schwefelsäure und Wasser, so wird es unter Abspaltung von wenig Salzsäure und Bildung geringer Mengen schwarzer humusartiger Körper in dieselbe bei 185—190^0 siedende α-Dichlorpropionsäure:

$$CH_3\text{---}CCl_2\text{---}COOH$$

---

[1]) Vergl. diese Berichte IX, 1593 und 1876.

[2]) Vergleiche R. Otto: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl, Annal. der Chem. und Pharm. 116, 195 und 132, 181 und H. Beckurts und R. Otto: Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen Dichlorpropionitril, diese Ber. IX, 1593.

übergeführt, welche wir aus dem flüssigen Dichlorpropionitril durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt haben. Das Calciumsalz der Säure entsprach der Formel:

$$(C_3 H_3 Cl_2 O_2)_2 Ca + 3 H_2 O$$

und durch Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung lieferte sie einen Aether, welcher bei 156—157° siedete und sich durch Ammoniak leicht in bei 115—116° schmelzendes Amid überführen liess, also identisch ist mit dem von uns beschriebenen Aether der α-Dichlorpropionsäure [1]). Dieser Aether entsteht auch direct und fast glatt aus dem festen Dichlorpropionitril durch Kochen desselben mit einem Gemische aus Alkohol und Schwefelsäure und das Amid, wenn man alkoholisches Ammoniak unter Druck auf das Disubstitut einwirken lässt. Ueber die näheren Bedingungen der einzelnen Reactionen werden wir an einem anderen Orte berichten.

Eine weitere Stütze für die Annahme, dass das feste Dichlorpropionitril mit dem flüssigen polymer ist, finden wir in der Thatsache, dass jenes sich in um so grösserer Menge aus dem Propionitril bildet, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher man das Chlor einwirken lässt und umgekehrt.

So lieferten je 200 Grm. Propionitril, bei Siedhitze mit Chlor behandelt, nur 5 Grm. reines festes Dichlorpropionitril, im Sommer ohne Zufuhr von Wärme mit Chlor behandelt 34 Grm. und in kalter Jahreszeit unter sonst gleichen Verhältnissen 75 Grm. derselben Verbindung, während die Ausbeute aus 50 Grm. Propionitril, die in Eis der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wurden, 39 Grm. des festen Disubstitutes betrug. Das Rohprodukt war in diesem Falle weiss und fast chemisch rein, in den anderen Fällen mehr oder weniger braun, durch harzige Stoffe verunreinigt und dieses um so mehr, je höher die Temperatur, bei welcher es entstand, war.

Wir versuchen jetzt durch Darstellung von Verbindungen des festen Dichlorpropionitril mit Metallchloriden Anhaltspunkte zur Feststellung der Molekulargrösse der Verbindung zu gewinnen.

---

72. H. Beckurts und R. Otto: Ueberführung der α-Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure und Pyrotraubensäure.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir haben vor Kurzem der Gesellschaft mitgetheilt [2]), dass das Silbersalz der α-Dichlorpropionsäure in siedendem Wasser sehr leicht

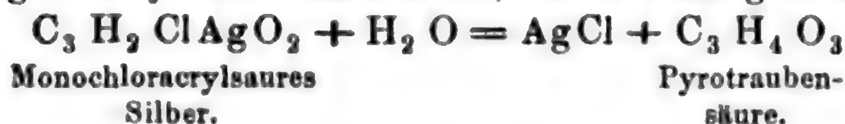
---

[1]) Vergl. diese Ber. IX, 1594 und 1876.
[2]) Vergl. diese Berichte IX, 1876.

und quantitativ unter Abscheidung von Ag Cl im Sinne der Gleichung:

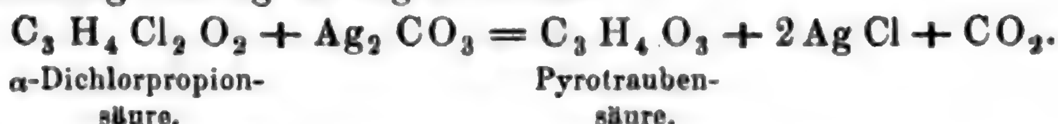
$$C_3 H_3 Cl_2 AgO_2 = C_3 H_3 Cl O_2 + Ag Cl$$

in eine Lösung von Monochloracrylsäure übergeführt wird. Trägt man nun in diese Lösung auf 1 Mol. der Säure ½ Mol. $Ag_2 O$ oder noch besser $Ag_2 CO_3$ ein und erwärmt, so lässt das zunächst entstehende Silbersalz der Chloracrylsäure, wovon wir uns wiederholt durch quantitative Versuche überzeugt haben, alles Ag als Ag Cl fallen. Das Filtrat vom Chlorsilber reagirt stark sauer und stellt eine Lösung von Pyrotraubensäure dar, deren Bildung nach Gleichung:



$$\underset{\text{Monochloracrylsaures Silber.}}{C_3 H_2 Cl AgO_2} + H_2 O = AgCl + \underset{\text{Pyrotrauben-säure.}}{C_3 H_4 O_3}$$

vor sich geht. Während sich die Entstehung der Chloracrylsäure aus dem Silbersalz der *α*-Dichlorpropionsäure unter Wasser bei Siedhitze in wenigen Minuten vollzieht, bedarf es jedoch zur Ueberführung des monochloracrylsauren Silber in Pyrotraubensäure einiger Stunden. Die Reaction ist als beendigt anzusehen, wenn die vom AgCl abfiltrirte Flüssigkeit sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr unter Abscheidung von AgCl trübt. Direct und am einfachsten gelangt man zu einer Lösung von Pyrotraubensäure, wenn man in eine im Kolben mit angefügtem Steigerrohr befindliche, wässrige Lösung der *α*-Dichlorpropionsäure (1 Mol.) $Ag_2 CO_3$ (1 Mol.) einträgt und bis zur vollständigen Abscheidung des Ag als AgCl erhitzt:



$$\underset{\alpha\text{-Dichlorpropion-säure.}}{C_3 H_4 Cl_2 O_2} + Ag_2 CO_3 = \underset{\text{Pyrotrauben-säure.}}{C_3 H_4 O_3} + 2 Ag Cl + CO_2.$$

Die Lösung der Pyrotraubensäure wurde mit $Ag_2 CO_3$ neutralisirt und das dabei sich abscheidende, schwer lösliche Silbersalz durch einmaliges Umkrystallisiren aus einer zur Lösung eben hinreichenden Menge siedenden Wassers gereinigt. Es besass die Zusammensetzung und Eigenschaften des pyrotraubensauren Silbers, schied sich aus heissgesättigter Lösung beim Erkalten fast vollständig in kleinen, weissen, oft auch schwach grau gefärbten, glänzenden, der Borsäure ähnlichen leichten Blättchen, aus verdünnter Lösung in schweren Warzen oder Kugeln, die unter dem Mikroskope als Aggregate der kleinen Blättchen erschienen, ab und lieferte bei der Analyse Werthe, die zu der Formel $C_3 H_3 AgO_3$ stimmten.

	Berechnet.	Gefunden durch Einwirkung von $Ag_2 CO_3$ auf Dichlorpropionsäure.	Gefunden durch Einwirkung von $Ag_2 O$ erhalten.
C	18.5	18.5	—
H	1.5	1.7	—
Ag	55.4	55.3	55.1

Das aus der auf bekannte Weise durch trockne Destillation von Weinsäure entstehenden, bei 165° siedenden Pyrotraubensäure dargestellte

Silbersalz glich diesem Salze vollständig. Bei Oxydation mittelst Salpetersäure lieferte unsere Pyrotraubensäure, wie die aus Weinsäure erhaltene, Oxalsäure, bei Oxydation mittelst Ag_2O Essigsäure und durch Einwirkung von H in statu nascendi (Zink und verdünnte Schwefelsäure) wurde sie in Milchsäure übergeführt, weche, wie die Krystallform und Zusammensetzung des Zinksalzes ergaben, mit der Gährungsmilchsäure identisch ist, deren Zinksalz bekanntlich der Formel:

$$(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$$

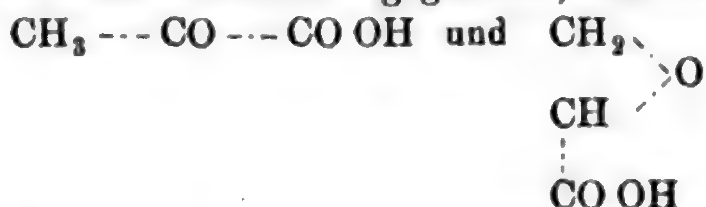
entspricht.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	18.1	18.0
Zn	21.9	21.9

---

73. Carl Böttinger: Die trockene Destillation der Glycerinsäure.
Mitgetheilt aus dem chemischen Institute zu Bonn.
(Eingegangen am 13. Februar.)

Schon seit langer Zeit stehen sich zwei Ansichten betreffs der Constitution der Brenztraubensäure gegenüber, nämlich

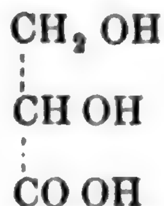


$$CH_3 - CO - COOH \text{ und } \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix} > O$$

und dienten die zeitweise bekannt werdenden Thatsachen dazu, entweder die eine oder die andre an Wahrscheinlichkeit gewinnen zu lassen. In neuester Zeit sind indessen so zahlreiche Beweise zu Gunsten der ersteren Formel erbracht worden, dass das Beibehalten der zweiten Auffassung gewagt erscheinen muss. Der Ursprung derselben leitet sich meines Wissens wesentlich aus dem Nachweis W. Moldenhauer's (Annal. 131) her, dass unter den Destillationsprodukten der Glycerinsäure, Brenztraubensäure und Brenzweinsäure aufzufinden seien, ohne dass dieser Forscher einen darauf bezüglichen Schluss gezogen hätte. Allerdings ist nichts einfacher diese Entstehung der Brenztraubensäure aufzufassen, als bedingt durch Wasseraustritt aus der Glycerinsäure:

$$C_3H_6O_4 = C_3H_4O_3 + H_2O$$

betrachtet man den Vorgang indessen vom Standpunkte einer Constitutionsformel:



$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

so erscheint die Annahme doch etwas misslich, dass gerade in diesem

Fall eine Anhydridbildung zwischen den alkoholischen Gruppen statthaben soll, da uns doch nächst verwandte Körper, z. B. Milchsäure, zeigen, wie leicht sich Wasserabspaltungen zwischen Carbonyl- und alkoholischen Gruppen bewerkstelligen lassen. Aber auch abgesehen von dieser Betrachtung hat ja bereits der eine Entdecker der Glycerinsäure, H. Debus, ein Anhydrid dieser Säure beschrieben, einen Körper, welchem die Analyse die Formel $C_3 H_4 O_3$ zuweist, und welchem die normale Eigenschaft zukommt bei Behandlung mit Basen wohlkrystallisirende glycerinsaure Salze zu regeneriren. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich zur Genüge, dass die Bildung der Brenztraubensäure aus Glycerinsäure denn doch nicht so ganz die Folge eines einfachen Processes ist, wodurch die von mir (Ber. IX, 673) geäusserte Ansicht einen bedeutenden Grad von Wahrscheinlichkeit gewinnt. —

Um persönliche Einsicht in den Process zu nehmen, sah ich mich daher zur Darstellung und Destillation von Glycerinsäure veranlasst. (Diese Ber. IX, 1624).

Zur Darstellung dieser Säure benutzte ich die von Beilstein modificirte Methode von Debus und bemerke, dass die von E. Mulder (Diese Ber. IX, 1902) bereits beschriebene Abänderung, nach vollendeter Reaction das auf eine gewisse Concentration gebrachte Säuregemisch sich längerer Zeit selbst zu überlassen, auch mir günstigen Erfolg sicherte. Ich hatte ähnliche Beobachtungen gemacht, wie sie von Mulder angeführt werden, es indessen doch nicht zwingend gefunden die Temperatur auf 61—65° beim Absättigen der Säure einzuhalten, sondern habe immer auf siedendem Wasserbade gearbeitet.

Was nun die Destillation der Glycerinsäure anlangt, so ist mir leider eine Angabe Moldenhauer's entgangen, nämlich dieselbe langsam aus dem Sandbade vorzunehmen. Ich habe bis zum Verbrauch des grössten Theils meiner Säure immer die Methode befolgt, welche ich bei der Destillation der Weinsäure eingehalten, bei welcher der Process zwar gleichfalls ziemlich langsam verläuft, und mag es diesem Umstand zuzuschreiben sein, dass ich nur so geringe Mengen Brenztraubensäure und Brenzweinsäure erhalten habe, so dass es mir nicht gelungen ist, deren Natur vollkommen sicher zu stellen. Die Art des Erhitzens scheint in der That von wesentlichem Einfluss zu sein, denn als ich den Rest meiner Säure genau nach den Angaben Moldenhauer's verarbeitete, erhielt ich jene Säuren in etwas erheblicherer Menge. Ist es mir nun auch nicht gelungen diese Körper in grösseren Quantitäten zu erhalten, so zweifle ich andrerseits auch nicht an der Richtigkeit der Angaben Moldenhauer's, dies um so weniger, als ich selbst aus den höchst siedenden Antheilen des Destillats, nach dem Absättigen mit kohlensaurem Kalk, ein Salz habe isoliren können, das in äusseren Eigenschaften vollkommen brenzweinsaurem Kalk glich. Leider war dieses Salz nur in so geringer

Menge vorhanden, dass seine Ausarbeitung aus einer grossen Menge Syrup, noch mehr seine gänzliche Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war und wahrscheinlich in Folge dieses Umstandes bei der Analyse nicht ganz glatte Zahlen erlangt wurden. Uebrigens war es farblos und krystallisirt.

0.1814 Gr. Substanz lieferten beim Trocknen 18.50 pCt. Wasser,
0.1468 Gr. getrocknetes Salz enthielten 21.63 pCt. Ca,
brenzweinsaures Calcium verlangt 17.47 pCt. H_2O und 23.53 pCt. Ca.

Aus meinen Versuchen glaube ich immerhin mit Bestimmtheit folgern zu dürfen, dass es durchaus unstatthaft ist, aus dem Auftreten der Brenztraubensäure unter den Destillationsprodukten der Glycerinsäure einen Schluss auf ihre Constitution zu ziehen.

Destillirt man die Glycerinsäure durch directes Erhitzen mit einer gewöhnlichen Flamme aus einer geräumigen Retorte, so erfolgt der Vorgang genau in der von Moldenhauer beschriebenen Weise. Zunächst geht Wasser und Säure über, dann entweicht gleichzeitig Kohlensäure und bläht sich der Retorteninhalt auf. Das Destillat besitzt einen eigenthümlich scharf durchdringenden Geruch. Durch Fractioniren lässt es sich wesentlich in Wasser, Essigsäure und eine dicke bei circa 236° übergehende Flüssigkeit zerlegen. Von 125° an erfolgt ein so rapides Steigen des Thermometers, dass innerhalb 60° nur wenige Tropfen destilliren. Diese höher siedenden Theile sind mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und mischen sich in Folge dessen den niederen Fractionen bei. Sie mussten die Brenzweinsäure in Form ihres Anhydrides beigemengt enthalten. Das hierauf Bezügliche fand oben Erwähnung. Die Flüssigkeit besitzt einen eigenthümlichen, ketonartigen Geruch, scheidet aber selbst beim Abkühlen und langem Stehen kein festes Produkt ab. Sie mischt sich nur schwer und allmälig mit Wasser und besteht aus einem Gemenge verschiedenartiger Substanzen. Endlich kam ich auch den Gedanken sie mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, in der Erwartung, dass das in ihr vorausgesetzte Keton sich in einen schwefelhaltigen Körper mit besseren Eigenschaften umwandle oder, dass auf diese Weise eine sonstige Scheidung bewerkstelligt werden möchte. In der That ist es mir gelungen bei nachheriger Behandlung mit Wasser einen Körper in allerdings kleiner Menge abzuscheiden und bei erneuerter Darstellung wiederzugewinnen, der, begabt mit einem ausserordentlichen Krystallisationsvermögen, eine der schönsten Substanzen ist, welche ich kenne. Der Körper krystallisirt in grossen, farblosen Blättern, welche sich fischschuppenartig übereinander legen. Er ist in heissem Wasser leicht unter vorherigem Schmelzen, schwieriger in kaltem löslich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Er schmilzt bei 83° und enthält keinen Schwefel. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz führte zu folgenden Werthen:

0.2334 Grm. Substanz gaben $\begin{matrix} 0.4091 \text{ Grm. } CO_2 = 47.80 \text{ pCt. C} \\ 0.1100 \text{ Grm. } H_2O = 5.23 \text{ pCt. H,} \end{matrix}$

woraus die Formel $(C_4 H_5 O_3)_x$ herzuleiten ist ($x = 1, 2, 3$ u. s. w.).

Der Körper besitzt saure Eigenschaften. Leider reichte die mir zu Gebote stehende Menge einstweilen nicht zu eingehenderer Untersuchung, welche mir grosses Interesse verspricht, so dass ich mich mit Darstellung und Analyse des Bariumsalzes begnügen musste. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser und krystallisirt in kleinen Blättchen. Beim Erhitzen zum Zwecke der Wasserbestimmung schmilzt es.

0.3701 Grm. Substanz verlieren auf 136° erhitzt (Gewichtsconstanz) 18.83 pCt. H_2O,

0.3004 Grm. getrocknetes Salz geben 0.087725 Grm. Ba entsprechend 29.18 pCt. Ba.

Die Formel $C_8 H_9 Ca O_6 + H_2 O$, vorausgesetzt, dass das eigentliche Salzmolekül zwei Moleküle Wasser verliert, verlangt 29.33 pCt. Ba und 18.78 pCt. $H_2 O$. Selbstverständlich erklären sich diese Thatsachen auch mit der Annahme, die Säure besitze die Zusammensetzung $C_8 H_6 O_4$, sie krystallisire mit zwei, das Bariumsalz mit drei Moleküle Wasser. Entscheidung hierüber und das Beibringen neuer Thatsachen behalte ich mir vor.

Nur sei noch gestattet im Voraus auf mögliche Beziehungen dieser Substanz zur Glycerinsäure einerseits, zur Uvinsäure andererseits aufmerksam zu machen.

$$3 C_3 H_6 O_4 = C_8 H_{10} O_6 + 4 H_2 O + CO_2$$

$$C_7 H_8 O_3 = C_8 H_{10} O_6 - H_2 O - CO_2.$$

Letztere Gleichung stelle ich indessen mehr auf, weil mir der Bildungsprozess der beiden Säuren ein ähnlicher zu sein scheint, als dass ich auf durch dieselbe ausgedrückte Beziehungen schliessen möchte. Ich hege die Meinung, dass der neue Körper ein weiteres Uebergangsglied zur aromatischen Gruppe bildet.

Ueber den Indigo.

Von der Annahme ausgehend, dass dem Indigo ein Molekül mit acht Kohlenstoffatomen zukomme, stellte ich mir die Frage, was wird aus dem achten Kohlenstoffatom, z. B. bei der Bereitung der Anthranilsäure, deren Schmelzpunkt ich bei 143° finde, nach der Liebig'schen Methode. Der Versuch ergab, dass der Indigo neben 28 pCt. seines Gewichtes Anthranilsäure nur Ameisensäure als wohlcharakterisirte Substanz liefert, so dass die Aufstellung der Gleichung:

$$C_8 H_5 N O + O + 2 H_2 O = C_7 H_5 (N H_2) O_2 + C H_2 O_2$$

wohlberechtigt erscheint. Derselbe Versuch lehrt, dass das achte Kohlenstoffatom des Indigo direct an ein Wasserstoffatom gebunden ist

und weiter ist nur die Voraussetzung betreffs der 8 Kohlenstoffatome richtig, dass man die Constitution dieses Farbstoffs durch das Schema:

auszudrücken vermag. Ebenfalls erscheint der Schluss nicht unstatthaft die Körper:

als Generatoren des Indigo zu betrachten. Die angeführte Formel ist bereits von Baeyer in Betracht gezogen worden.

Bonn, 11. Februar 1877.

---

74. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber die Chlorderivate des Benzols.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Werden im Benzol 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff durch einerlei Stoff vertreten, so sind bekanntlich je 3 Isomere möglich, die man als symmetrisch, unsymmetrisch und benachbart bezeichnen kann. Die drei Formen des Bichlorbenzols haben wir eingehend beschrieben[1]). Vom Tri- und Tetrachlorbenzol sind nur zwei Formen, die symmetrische und die unsymmetrische bekannt. Körner[2]) ist es gelungen alle drei isomeren Trichlorbenzole darzustellen. Nach einem sehr viel einfacheren Verfahren haben wir die fehlenden Chlorderivate des Benzols erhalten.

Trichlorbenzole.

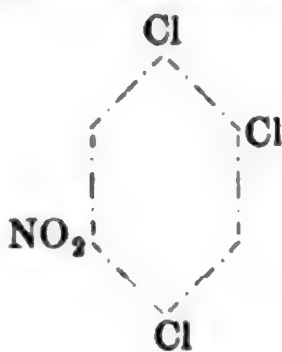
Unsymmetrisches (gewöhnliches; 1, 3, 4). Von Jungfleisch zuerst rein dargestellt, durch Chloriren von Benzol. Wir erhielten es beim Behandeln von Dichlorphenol (Schmelzp. 42—43°) mit PCl_5; aus *p*-*m*-Dichloranilin (Schmelzp. 71,5°) und aus gewöhnlichem *p*-*o*-Dichloranilin (Schmelzp. 63°) beim Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor (Schmelzp. 16°; Siedep. 213°, Thermometer im Dampf).

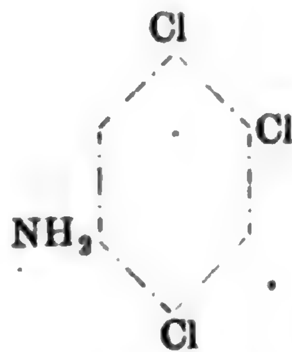
---

[1]) Annal. d. Chem. 176, 27, 182, 94.

[2]) Journ. chem. soc. 14, 204, Jahresber. 1875, 299. Das Original ist uns leider nicht zugänglich gewesen und konnten wir daher beim Niederschreiben unserer Arbeit, Körner's früher angestellte Beobachtungen nicht anführen. Es ist zu bedauern, dass Körner seine bedeutende Leistung nicht auch in einer verbreiteteren Zeitschrift zum Abdruck gebracht hat.

Beim Lösen in concentrirter Salpetersäure entsteht Nitrotrichlorbenzol $C_6 H_2 Cl_3 (NO_2)$ vom Schmelzp. 58°.





Schmelzp. 16° 58° 95—96°.

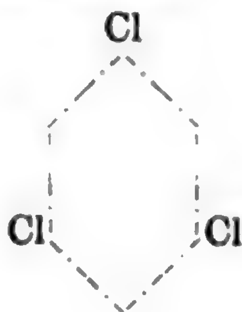
Trichlorbenzol löst sich beim Erwärmen in rauchender Schwefelsäure. Die entstandene Sulfosäure wurde an Baryt gebunden und das Barytsalz wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

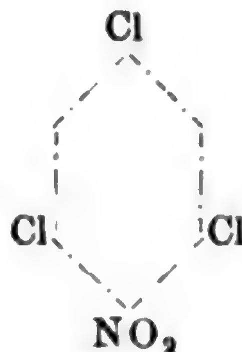
$(C_6 H_2 Cl_3 SO_3)_2 Ba . 2 H_2 O$ lange, glänzende Nadeln, welche im Exsiccator kein Wasser verlieren. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Bleisalz $(C_6 H_2 Cl_3 . SO_3)_2 Pb . 2 H_2 O$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Nadeln.

Calciumsalz $(C_6 H_2 Cl_3 SO_3)_2 Ca . 2 H_2 O$. Glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, die über Schwefelsäure kein Wasser verlieren. In Wasser sehr leicht löslich.

Symmetrisches Trichlorbenzol (1, 3, 5) ist von Körner durch Behandeln von gewöhnlichem Trichloranilin (Schmelzp. 77.5°) mit Aethylnitrit dargestellt worden. Wir erhielten es auf die gleiche Weise. Es schmilzt bei 63.5° (63.4° Körner) und siedet bei 208.5° (bei 763.8 Mill.; Thermometer im Dampf). Es löst sich schwer in Alkohol oder 50 procentiger Essigsäure, leicht in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beim Nitriren entsteht bei 68° schmelzendes Nitrotrichlorbenzol

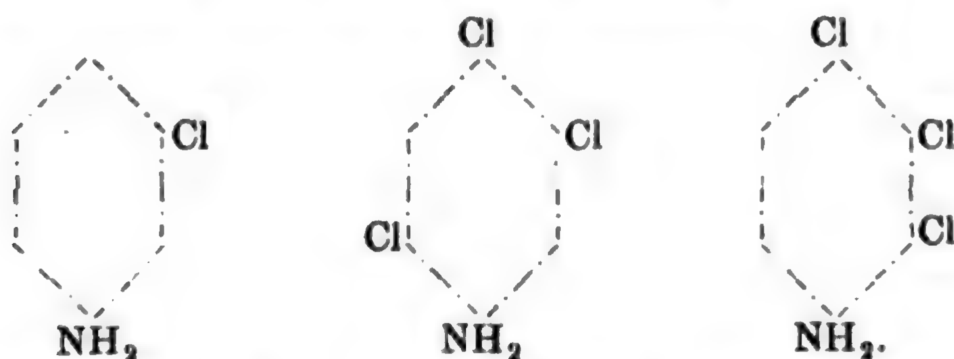




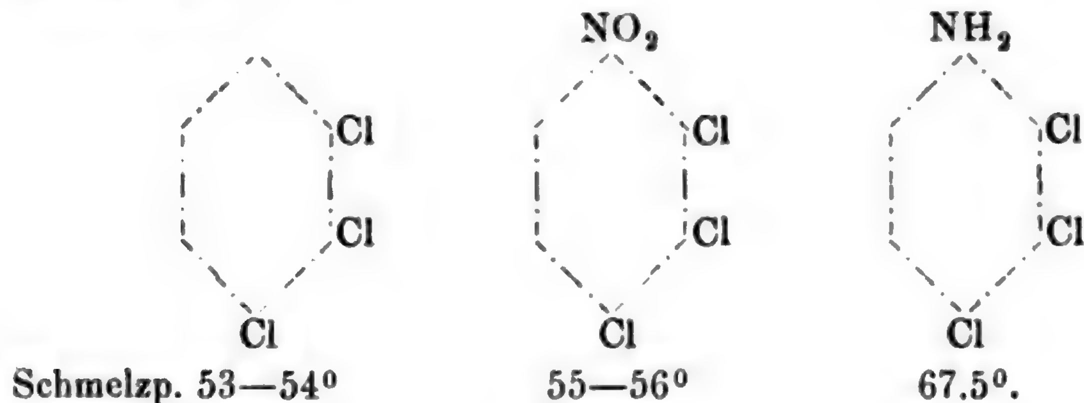
Schmelzp. 63.5° 68°.

Benachbartes Trichlorbenzol (1, 2, 3). Lässt man 2 Moleküle Chlor auf 1 Molekül Metachloracetanilin einwirken, so erhält man die Acetylderivate von 2 isomeren Trichloranilinen, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in 50 procentiger Essigsäure leicht trennen lassen. Der darin schwer lösliche Theil besteht aus dem Acetylderivat

des Trichloranilins mit unsymmetrisch gelagerten Chloratomen, gelöst bleibt das Derivat mit benachbarten Chloratomen



Durch Kochen der Acetylderivate mit Aetznatron gewinnt man die freien Trichloraniline. Die in Essigsäure schwerer lösliche Verbindung liefert also dasselbe Trichloranilin (Schmelzp. 94—95°), welches auch aus gewöhnlichem Trichlorbenzol entsteht. Das andere *p-m-o*-Trichloranilin (Schmelzp. 67,5°) giebt, beim Behandeln mit Aethylnitrit, benachbartes Trichlorbenzol. Dasselbe schmilzt bei 53—54° und siedet bei 218—219°. Aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt es in grossen Tafeln. Sein Nitroderivat $C_6 H_2 Cl_3 (NO_2)$ (1, 2, 3, 4) bildet seidenglänzende Nadel, die bei 55 — 56° schmelzen. Beim Reduciren geht dieses Nitrotrichlorbenzol wieder in dasselbe Trichloranilin, mit benachbarten Chloratomen über.

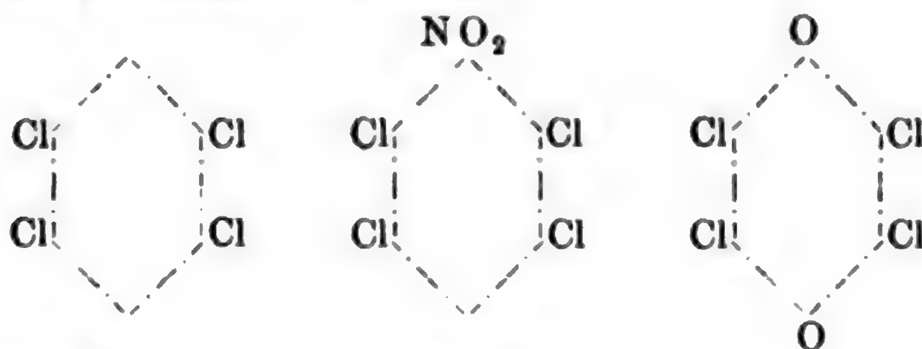


Schmelzp. 53—54° 55—56° 67.5°.

Tetrachlorbenzole.

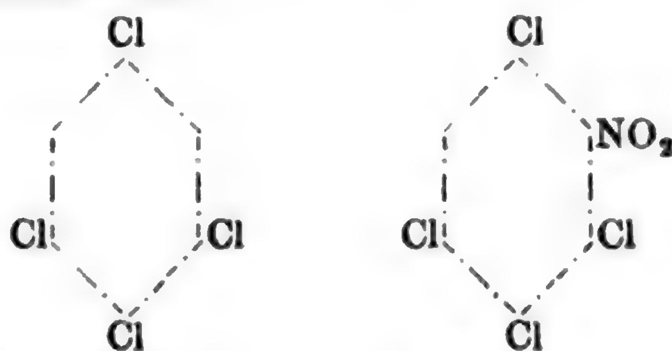
1) Symmetrisches (gewöhnliches 1, 2, 4, 5). Jungfleisch giebt den Schmelzp. 139° und den Siedep. 240°. Wir erhielten diesen Körper aus unsymmetrischem Trichlorbenzol durch Ueberführung in Nitrotrichlorbenzol, Trichloranilin (Schmelzp. 95—96°) und Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor. Schmelzp. 137—138°; Siedep. 243—246° (Thermometer im Dampf). Beim Lösen des Tetrachlorbenzols in conc. Salpetersäure entsteht Nitro-Tetrachlorbenzol $C_6 HCl_4 (NO_2)$ vom Schmelzp. 98° (99° Jungfleisch). Gleichzeitig erhält man immer etwas Chloranil, das sich durch seine Unlöslichkeit in Ligroin von der Nitroverbindung unterscheidet. Die Bildung des Chloranils ist sehr charakteristisch. Dasselbe entsteht nicht beim Nitriren

der anderen beiden Tetrachlorbenzole: ein neuer Beweis für die Para-Stellung des Sauerstoffs im Chloranil.



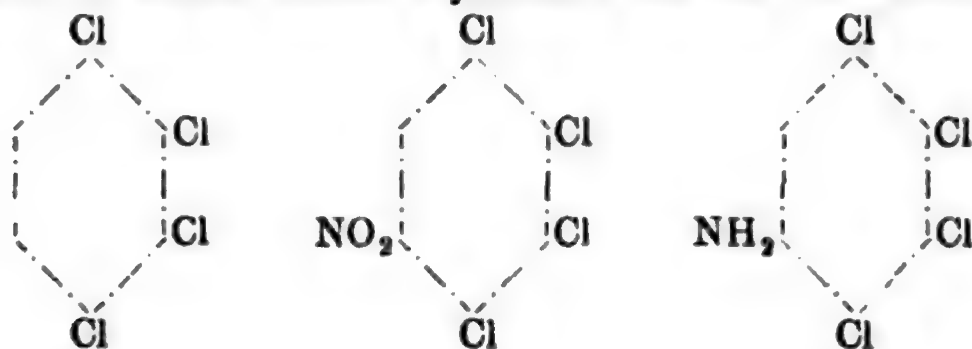
Schmelzp. 138° 98°.

2) Unsymmetrisches Tetrachlorbenzol (1, 3, 4, 5) ist bereits von Jungfleisch, Otto und Ladenburg beobachtet, aber nicht rein erhalten worden. Die Schmelzpunkt-Angaben schwanken zwischen 27—35°, der Siedepunkt von 245—253°. Man erhält diesen Körper aus gewöhnlichem Trichloranilin durch Vertreten des NH_2 gegen Cl. Krystallilsirt aus Alkohol, worin es in der Kälte schwer löslich ist, in Nadeln. Schmelzp. 50—51°, Siedep. 246°. Durch Lösen in Salpetersäure (spec. Gew. = 1.52) entsteht bei 21—22° schmelzendes Nitrotetrachlorbenzol.



Schmelzp. 50—51° 21—22°.

Benachbartes (1, 2, 3, 4). Man ersetzt im Trichloranilin, mit benachbarten Chloratomen (Schmelzp. 67.5°) die Amidogruppe durch Chlor. Nadeln, Schmelzp. 45—46°, Siedep. 254°. Beim Nitriren erhält man bei 64.5° schmelzendes Nitrotetrachlorbenzol, dasselbe wird durch Zinn und Salzsäure zu Tetrachloranilin reducirt, welches aus Ligroin in breiten Nadeln krystallisirt und bei 118° schmilzt.



Schmelzp. 45° 64,5° 118°.

Ueber Perchlorbenzol stimmen alle Angaben überein; dass es nur ein Perchlorbenzol giebt hat Ladenburg festgestellt. Mit

der Entdeckung des benachbarten Tri- und Tetrachlorbenzols ist die Reihe der Substitutionsprodukte des Benzols vollständig abgeschlossen.

St. Petersburg, den 12. Febr./30. Jan. 1877.

---

75. J. Stenhouse und C. E. Groves: Dinitroso-Orcin und Dinitro-Orcin.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Während zahlreiche Nitro-Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen dargestellt und untersucht worden sind, waren die Nitroso-Abkömmlinge, d. h. jene die NO an der Stelle eines H enthalten, bis vor Kurzem ganz unbekannt und selbst gegenwärtig ist ihre Zahl eine sehr geringe.

Dinitroso-Orcin. Der Umstand, dass es Fitz gelungen durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali und Essigsäure auf Resorcin in wässeriger Lösung Dinitroso-Resorcin zu erhalten, liess vermuthen, dass Orcin bei gleicher Behandlung einen analogen Abkömmling geben würde. Der Versuch bestätigte die Vermuthung, doch war die erhaltene Substanz nichts weniger als rein und die Menge derselben sehr gering. Ein anderer Weg wurde versucht, und Salpetrigsäureanhydrid in die Orcinlösung geleitet; die Flüssigkeit färbte sich gelb und setzte, der Ruhe überlassen, Dinitroso-Orcin als braunes Pulver ab. Eine noch vortheilhaftere Methode besteht im Zusetzen von reinen, in concentrirter Schwefelsäure gelösten Bleikammerkrystallen, $NOHSO_4$ zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Orcin, und zwar etwas mehr als die Gleichung

$$C_7H_6(OH)_2 + 2NOHSO_4 = C_7H_4(NO)_2(OH)_2 + 2H_2SO_4$$

verlangt. Da Beimengung von Salpetersäure zu vermeiden ist, so muss in der Bereitung des Nitrosylsulfats Sorgfalt gebraucht werden; es erwies sich als beste Darstellungsmethode, das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure, spec. Gew. 1.3, auf arsenige Säure bei 70^0 C. in concentrirte Schwefelsäure zu leiten.

Bald nach dem Zusatz des Nitrosylsulfats fällt das Dinitroso-Orcin als blass gelblichbraunes Pulver nieder, das man, nach 18 bis 24 Stunden langem Stehenlassen der Mischung sammelt, wäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Da die Verbindung in den meisten Lösungsmitteln verhältnissmässig unlöslich ist, so muss sie, um gereinigt werden zu können, in das Ammonsalz übergeführt werden; es geschieht dies durch Suspendiren des braunen Pulvers in etwa der zehnfachen Menge Alkohol und allmäligem Eintragen von alkoholischem Ammoniak, bis die suspendirte Substanz grün geworden, wo man dann

noch einen Ueberschuss von Ammoniak zufügt. Das Ammonsalz wird in Wasser suspendirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens liefert ein hinlänglich reines Produkt.

Dinitroso-Orcin, $C_7H_4(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$, ist ein blass gefärbtes, krystallinisches Pulver, nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Mit Alkohol längere Zeit gekocht, löst es sich unter Zersetzung. In einer engen Glasröhre erhitzt, bräunt es sich bei etwa 110°, und ganz schwarz bei 140°, schmilzt jedoch nicht.

Die alkalischen Salze des Dinitroso-Orcins sind grüne, krystallinische Verbindungen; seine Salze der alkalischen Erden und schweren Metalle sind braune, amorphe Pulver.

Dinitro-Orcin. Kräftige Salpetersäure wirkt leicht auf Nitroso-Orcin ein, besonders in der Wärme, und es bildet sich, neben etwas Oxalsäure, Trinitro-Orcin. Verdünnte, kalte Salpetersäure aber giebt ein verschiedenes Resultat, das Nitroso-Orcin wird roth, und nach 24stündigem Stehen ist es in ein orangegelbes, krystallinisches Pulver verwandelt, das hauptsächlich aus Dinitro-Orcin, $C_7H_4(NO_2)_2(OH)_2$, besteht. Der letztere Körper erscheint, nach Reinigen in Aether und Alkohol, in dunkelgelben rhomboëdrischen Tafeln, die bei 164.5° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimirt werden können; auf Platinblech rasch erhitzt, verpuffen die Krystalle. Dintro-Orcin ist leicht löslich in Aether, mässig in kaltem Alkohol, aber nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleum. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, verwandelt es sich in Trinitro-Orcin, $C_7H_2(NO_2)_3(OH)_2$.

Die alkalischen Salze des Dinitro-Orcins sind sehr leicht löslich in Wasser, und schwer zu krystallisiren. Mit Barium bildet es zwei Salze; das eine, erhalten bei Anwendung von überschüssigem Baryt, ist beinahe unlöslich in Wasser, und von dunkel carminrother Farbe, das andere, $[C_7H_4(NO_2)_2OH]_2BaO_2 + H_2O$, löst sich ein wenig in kochendem Wasser, scheidet sich aber beim Abkühlen beinahe vollständig wieder in langen, seidenartigen, orangegelben Nadeln aus.

Nitrosylsulfat kann mit Vortheil auch in der Darstellung von Nitroso-Phenol, Nitro-Thymol, Nitroso-Naphtol und Dinitroso-Resorcin gebraucht werden. Von der letztgenannten Substanz wurden bei diesem Verfahren 96 pCt. der theoretischen Menge gewonnen, während nach dem Verfahren von Fitz sich bloss 80 pCt. ergaben.

76. Alb. Fitz: Ueber Schizomyceten-Gährungen II[1]) [Glycerin, Mannit, Stärke, Dextrin.]

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Glycerin.

1) Schizomycet. Säet man den Schizomyceten in eine hochprocentige, z. B. 10 pCt. Glycerin enthaltende Gährflüssigkeit, so entsteht nach 1 bis 2 Tagen starke Gährung, die nach circa 14 Tagen aufhört, obwohl noch ein grosser Theil des Glycerins unzersetzt ist. Untersucht man jetzt die Gährflüssigkeit und den Bodensatz mikroskopisch, so ist der Schizomycet, d. h. die Vegetationsform desselben, vollständig verschwunden; an seiner Stelle finden sich Dauersporen. In der Form von Dauersporen befindet sich der Schizomycet in einem Ruhezustand, er erregt keine Gährung, er ist vollständig inactiv. Giesst man nun die Gährflüssigkeit von dem Bodensatz ab, destillirt bis aller Butylalkohol übergegangen ist und giesst die rückständige Flüssigkeit nach dem Erkalten in die Gährflasche zurück, so keimen die im Bodensatz befindlichen Dauersporen aus und vermehren sich mit Schnelligkeit in der gewöhnlichen Weise. Es entsteht von Neuem energische Gährung. Die Sache macht den Eindruck, als ob sich der Schizomycet durch die Anhäufung des Butylalkohols geniert fühle. Um sich gegen den ungünstigen Einfluss desselben zu schützen, verkriecht er sich in die widerstandsfähige Form von Dauersporen und wartet unthätig ab, bis bessere Zeiten kommen. Dies ist der Fall, wenn man den Butylalkohol wegnimmt; alsdann keimen die Dauersporen wieder aus, vermehren sich durch Spaltung und erregen Gährung.

Die Dauersporen, trocken aufbewahrt, behalten sehr lange ihre Keimfähigkeit. Noch nach 6 Monaten zeigten sie sich keimfähig.

Aus Obigem ergiebt sich, dass es zweckmässig ist, sehr verdünnte Glycerin-Gährflüssigkeiten anzuwenden, etwa 3 Glycerin auf 100 Wasser. Nach Beendigung der Gährung giesst man die Flüssigkeit vom Bodensatz ab, destillirt den Butylalkohol ab und bringt die rückständige Flüssigkeit nach dem Erkalten in die Gährflasche zurück, fügt Wasser bis zum ursprünglichen Volumen zu und wieder Glycerin im Verhältniss von 3 zu 100 Wasser. Die Anhäufung des buttersauren und capronsauren Kalkes schadet dem Schizomyceten nicht; man kann alsdann nach Beendigung mehrerer Gährungen die Kalksalze auf einmal verarbeiten.

Zwei Reihen fortlaufender Versuche mit verschiedenem Aussaatmaterial machen es wahrscheinlich, dass es zwei nahe verwandte

[1]) Vgl. erste Mittheilung d. Ber. IX, S. 1348,

Schizomyceten giebt, die Glycerin mit grösster Energie angreifen und wovon der eine Normal-Butylalkohol, der andere Aethylalkohol liefert; den ersteren Schizomyceten hatte ich nahezu rein unter den Händen, den zweiten stark gemengt mit dem ersten. Doch ist noch eine grössere Zahl von Versuchen nöthig, um die Sache völlig sicher zu stellen.

2) Stickstoffhaltiger Nährstoff. Anstatt Pepsin lässt sich mit gleich gutem Erfolg schwefelsaures oder phosphorsaures Ammoniak als stickstoffhaltiger Nährstoff anwenden. In eine Gährflüssigkeit, zusammengesetzt aus

3000 C. C. Wasser,
150 Gr. Glycerin,
1,5 - phosphorsaurem Kali,
0,7 - schwefelsaurer Magnesia,
6 - schwefelsaurem Ammoniak,
30 - kohlensaurem Kalk,

wurde am 22. November eine minimale Aussaat gemacht. Am 23. November Morgens hatte sich eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit gebildet, Nachmittags nahm die Trübung von oben nach unten zu. Am 24. November Morgens war die Flüssigkeit in stürmischer Gährung. Der ganze obere leere Raum der Gährflasche, dessen Volumen circa $\frac{1}{4}$ Liter betrug, war mit Schaum angefüllt, ein Theil des Schaumes war aus der Oeffnung herausgeflossen. Die stürmische Gährung mit langsamem Ausfliessen des Schaumes dauerte den ganzen Tag an. Am 25. November sank der Schaum zusammen, die Gährung wurde ruhiger, an den folgenden Tagen mehr und mehr träge; am 8. December stiegen auch beim Umschütteln keine Gasblasen mehr aus dem Bodensatz auf. Am 9. December wurde abdestillirt. Der Alkohol bestand wesentlich aus Normalbutylalkohol.

Die Menge des schwefelsauren Ammoniaks ist in dem beschriebenen Versuch viel zu hoch gegriffen; kleinere Mengen sind ausreichend; die Gährung verläuft alsdann ruhiger. Auch die Mengen von phosphorsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia sind zu hoch.

Bei neueren Gährversuchen reiche ich dem stets in unwägbarer Menge ausgesäeten Schizomyceten für je 100 Gr. zu vergährende Substanz 0,1 Gr. phosphorsaures Kali, 0,02 Gr. schwefelsaure Magnesia, 1 Gr. schwefelsaures Ammoniak oder 1,6 Gr. phosphorsaures Ammoniak $PO_4H_2(NH_4)$. Der Schizomycet befindet sich dabei sehr wohl, er vermehrt sich rapid und äussert eine energische Fermentthätigkeit.[1])

---

[1]) Die Chemiker nehmen bei Milchsäure- und Buttersäure-Gährungen noch immer „saure Milch" und „alten Käse" als „Ferment." Es möchte sich empfehlen, die „saure Milch" und den „alten Käse" fallen zu lassen und nach dem Vorgange Pasteur's (vergl. u. A. dessen Etudes sur la bière S. 275 u. 283) Gährflüssigkeiten

3) Alkohol. Für die theoretische Ausbeute halte ich 20 pCt. Bei dem in der ersten Mittheilung[1]) beschriebenen Versuch erhielt ich aus 100 Glycerin 8,1 entwässerten Roh-Alkohol. Bei dem günstigsten neueren Gährversuch erhielt ich aus 190 Gr. Glycerin 30,5 Gr. entwässerten Roh-Alkohol, also aus 100 Glycerin 16 Roh-Alkohol. Im Ganzen erhielt ich aus 1075 Gr. Glycerin 143,6 Gr. entwässerten Roh-Alkohol, also aus 100 Glycerin 13,3 Roh-Alkohol. Der Roh-Alkohol gab bei der fractionirten Destillation eine kleine Fraction, siedend von 78—85°; dieselbe betrug auf 143,6 Gr. Roh-Alkohol nur 1,6 Gr. Die Fractionen zwischen 85 bis 116° waren minimal; Alles Uebrige siedete constant von 116—117°. (Lieben und Rossi geben den Siedepunkt des Normalbutylalkohols zu 116° an, Linnemann zu 116,9°.)

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde ein anderes Aussaatmaterial genommen. Auch hier wurde das Glycerin mit grösster Energie angegriffen; eine Gährflüssigkeit z. B. von 6 Liter Abends mit einer unwägbaren Aussaat versehen, war am folgenden Morgen, also nach 15 Stunden, schon in voller Gährung. Es trat ein Gemenge zweier Schizomyceten auf. Schon äusserlich verlief die Gährung etwas anders. Bei der ersten Versuchsreihe bildete sich mehr Schaum, die Gährung war vom 2. bis 4. Tag nach der Aussaat äusserst stark, sank alsdann rasch an Energie herunter; bei der zweiten Versuchsreihe bildete sich wenig Schaum; es zeigte sich kein so auffälliges Intensitätsmaximum; die Gährung verlief gleichmässig stark in den ersten 8 Tagen der Gährzeit. Beim Abdestilliren des Alkohols zeigte sich sofort eine grosse Verschiedenheit von der ersten Versuchsreihe. Bei der ersten Versuchsreihe konnte fast sämmtlicher Alkohol bei oft wiederholter Destillation durch einfaches Abheben mit der Pipette ohne Anwendung von Potasche gewonnen worden; nur die letzten 2 Reagensröhrchen brauchten mit Potasche behandelt zu werden. Bei der zweiten Versuchsreihe konnte nur sehr wenig direct mit der Pipette abgehoben werden. Fast aller Alkohol wurde mit Potasche abgeschieden. Es wurde erhalten aus 900 Gr. Glycerin 120,4 Gr. entwässerter Roh-Alkohol, aus 100 Glycerin also 13,3 Roh-Alkohol. Bei der fractionirten Destillation wurden 2 Hauptfractionen erhalten; die eine siedete von 78—80°, die andere von 116—117°. Diese 2 Fractionen waren gleich gross; die zwischen liegenden Fractionen waren minimal.

Verschiedene Rückstände wurden auf Jodbutyl verarbeitet; dasselbe

---

mit Nährstoffsalzen herzustellen und minimale Mengen der rein cultivirten Ferment-Organismen auszusäen. Die Gährung verläuft rasch ohne Nebengährungen und die Gährungsprodukte sind leichter rein zu gewinnen.

Mit der Zeit werden wohl die rein cultivirten Ferment-Organismen auf den Preis-Couranten der Präparaten-Fabriken erscheinen.

[1]) Diese Berichte IX, S. 1348.

siedete constant bei 128—129° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Lieben und Rossi gaben den Siedepunkt zu 129.6° an, Linnemann zu 129.8°.

Pasteur erhielt bei Buttersäuregährungen manchmal Butylalkohol, den er nicht weiter untersuchte. Bei 4 Gährversuchen mit je 150 Grm. milchsaurem Kalk und verschiedenem Aussaatmaterial wurde im ersten und zweiten Versuch ein wenig Alkohol gewonnen; die Menge desselben betrug nach Abscheiden mit Potasche nur wenige Tropfen. Beim dritten und vierten Versuch wurde keine Spur Alkohol erhalten.

4) Flüchtige Säure. Die in meiner ersten Mittheilung[1]) angegebenen Silberbestimmungen stammen von dem ersten mit 50 Grm. Glycerin angestellten Gährversuch. Bei dem zweiten Gährversuch mit 260 Grm. Glycerin wurde die flüchtige Säure nach Zusatz von Salzsäure durch siebenmalige Destillation nach stets erneutem Wasserzusatz gewonnen, die 7 Destillate getrennt in Kalksalze übergeführt und untersucht.

Destillat I enthielt 20 pCt. der Gesammtsäure. Das Kalksalz wurde abgedampft, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und destillirt. Auf dem Destillat schwammen grosse Oeltropfen. Durch fraktionirtes Sättigen mit kohlensaurem Silber wurden Silbersalze dargestellt; dieselben gaben folgende Zahlen:

1) 48.6 pCt. Silber		Capronsäure	verlangt	48.4
2) 48.6 -	-	Buttersäure	-	55.4
3) 48.5 -	-			
4) 49.1 -	-			
5) 54.9 -	-			
6) 55.2 -	-			

Destillat II enthielt 50 pCt. der Gesammtsäure. Die Silberbestimmungen ergaben:

1) 48.9	7) 53.7
2) 48.4	8) 54.0
3) —	9) 55.0
4) 48.3	10) 55.2
5) 48.6	11) —
6) 49.4	12) —

Destillat II enthielt also ebenfalls beträchtliche Mengen Capronsäure.

Destillat III enthielt 20 pCt. der Gesammtsäure. Nur das letzte Silbersalz wurde analysirt (die ersten Silbersalze gingen durch ein Versehen verloren). Es gab 55.5 Silber.

Aus den Destillaten IV bis VII konnte keine hinreichende Menge krystallysirtes Silbersalz gewonnen werden.

[1]) Diese Berichte IX, S. 1351.

Die flüchtige Säure der Glyceringährung besteht also aus Capronsäure und Buttersäure und zwar ist erstere in beträchtlicher Menge vorhanden. Die relativen Mengen werden noch genauer festgestellt werden. Essigsäure tritt, soweit meine Versuche bis jetzt reichen, bei der Glyceringährung nicht auf.

Ich möchte nicht unterlassen, zu bemerken, dass bei meinen Glyceringährungen die flüchtige Säure nicht etwa durch ein auf der Oberfläche wachsendes und den Alkohol oxydirendes Mycoderma entsteht. Die Oberfläche der Gährflüssigkeiten ist während der ganzen Dauer der Gährung von einer Atmosphäre von CO_2 und H_2 bedeckt. Alkohol und flüchtige Säure werden gleichzeitig durch ein und denselben Schizomyceten gebildet.

5) Nicht flüchtige Säure. Nach dem Abdestilliren der von 260 Grm. Glycerin herstammenden Säure wurde die rückständige Flüssigkeit stark abgedampft, filtrirt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine syrupförmige Säure; dieselbe wurde mit kohlensaurem Zink in das Zinksalz übergeführt und umkrystallisirt. Die Menge betrug 0.4 Grm. Das bei 110° getrocknete Salz enthielt 27.0 Zn; wasserfreies milchsaures Zink verlangt 26.7. Die nicht flüchtige Säure besteht also wahrscheinlich aus Milchsäure. Sie wird mit grösserer Menge Material noch genauer untersucht werden.

6) Stickstoffhaltige flüchtige Base. Bei Anwendung von Pepsin als stickstoffhaltigen Nährstoff entsteht aus demselben bei der Glyceringährung eine flüchtige Base der Picolin-Reihe. Das alkoholische Destillat reagirt alkalisch; man hält die Base mittelst Schwefelsäure fest, dampft nach dem Abdestilliren des Alkohols ab und erhält so das schwefelsaure Salz gut krystallisirt. Durch Zusatz von ein wenig Kalkmilch zu der vergohrenen Flüssigkeit vor dem Abdestilliren des Alkohols könnte man wohl noch mehr von der Base gewinnen. Sie wird später untersucht werden.

Mannit.

Mannit wird nicht von den Alkoholgährungspilzen[1]), dagegen von Schizomyceten in Gährung versetzt.

Es wurden 6 Gährflaschen mit je 150 Grm. Mannit aufgestellt. Auf 100 Wasser wurden 5 Mannit genommen, besser ist es wohl, nur 3 Mannit zu nehmen. Die 2 ersten Flaschen wurden noch mit

[1]) Ueber das Verhalten von schizomycetenfreien Alkoholgährungs-Pilzen zu Mannit habe ich mir nach einigen vorläufigen Versuchen folgende Ansicht gebildet: Bei Anwesenheit von O wächst die Aussaat, der Mannit wird theils assimilirt theils verbrannt; bei Abwesenheit von O bleibt der Pilz in Ruhestand, der Mannit intakt. Zu gelegener Zeit werde ich die Richtigkeit dieser Ansicht durch weitere Versuche prüfen.

Pepsin beschickt, die 4 anderen mit schwefelsaurem Ammoniak als stickstoffhaltigem Nährstoff. Die Gährung verlief bei den 4 letzten ebenso gut wie bei den 2 ersten. Die Gährflaschen wurden mit verschiedenem Aussaatmaterial versehen. Beim Abdestilliren des Alkohols konnte bei einigen Gährflaschen der Alkohol ohne Anwendung von Potasche abgehoben werden, bei den anderen erst nach Anwendung von Potasche. Der Alkohol wurde zusammen verarbeitet.

Das Destillat reagirt sauer von ein wenig flüchtiger Säure. Man neutralisirt das erste Destillat durch Zusatz von etwas Kalilauge und destillirt. Aus 900 Grm. Mannit wurden gewonnen 148 Grm. entwässerter Roh-Alkohol, 100 Mannit gaben also 16.4 Roh-Alkohol. Bei fraktionirter Destillation wurden 2 Hauptfractionen erhalten, eine bei 78—80°, die zweite bei 116—121°; die zwischenliegenden Fraktionen waren minimal. Die Fraktion 78—80° waren fast doppelt so gross als die Fraktion 116—121°. Letztere wurde weiter fraktionirt; die Hauptmenge ging bei 116—118° über, der Rest, etwa ¾ C. C. bei 118—121°.

5 Grm. des bei 116—118° siedenden Alkohols wurden mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, die flüchtige Säure abdestillirt und in das Kalksalz übergeführt; dasselbe, bei 100° getrocknet, wog 4 Grm. Die in der Kälte gesättigte und filtrirte Lösung des Kalksalzes erstarrte bei gelindem Erwärmen vollständig, so dass man das Reagensrohr umdrehen konnte, ohne dass etwas auslief.

Durch fraktionirte Fällung mit salpetersaurem Silber wurden 2 Silbersalze gewonnen (bei der zweiten Fällung wurde sämmtliche flüchtige Säure ausgefällt). Die Silberbestimmungen ergaben: 1) 55.4; 2) 55.5 Silber.

Die Säure war also Normalbuttersäure, der bei 116—118° siedende Alkohol Normalbutylalkohol.

Die Fraktion 118—121° enthielt wohl einen höheren Alkohol; die Menge war jedoch zu gering, um seine Natur festzustellen.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die rückständige Flüssigkeit mit ein wenig Kalkmilch neutralisirt und auf ein kleines Volumen abgedampft; sodann mit einer angemessenen Menge Cl H versetzt und die flüchtige Säure mit gespanntem Wasserdampf übergetrieben. Das Kalksalz der flüchtigen Säure, bei 100° getrocknet, wog 250 Grm.

Die rückständige Flüssigkeit wurde filtrirt und öfter mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers krystallisirt der Rückstand. Bei dem mit 80 Grm. Mannit gemachten ersten vorläufigen Gährversuch wurden 4 Grm. dieser Substanz gewonnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, schmolz der Körper bei 181° C. Das Ammoniaksalz wurde gekocht, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirte und mit Eisenchlorid versetzt; es entstand ein braunrother

Niederschlag. Das Silbersalz gab 64.7 Silber. Bernsteinsaures Silber verlangt 65.1. Der Körper ist also Bernsteinsäure.

Bei den Versuchen mit 900 Grm. Mannit wurde durch Ausziehen mit Aether eine syrupförmige Säure erhalten, die nach längerem Stehen theilweise erstarrte. Das Flüssige wurde abgesaugt. Die Menge der umkrystallisirten, farblosen Bernsteinsäure betrug diesmal nur 0.71 Grm. Die beträchtlich grössere Menge syrupförmiger Säure wird noch untersucht. Bei dem ersten Versuch mit 80 Grm. Mannit war keine syrupförmige Säure entstanden; alles erstarrte.

Stärke.

Säet man in eine Gährflüssigkeit, die nach den folgenden Verhältnissen zusammengesetzt ist

3000	Wasser
100	Stärke
0.1	phosphorsaures Kali
0.02	schwefelsaure Magnesia
1.6	phosphorsaures Ammoniak
40	Kreide

eine Spur des Schizomyceten, so ist die Flüssigkeit nach 24 Stunden in voller Gährung. Nach 18 Tagen war die Gährung völlig beendigt; auch beim Umschütteln erhoben sich keine Gasblasen mehr aus dem Bodensatz. Untersucht man jetzt die Flüssigkeit mikroskopisch, so findet man von den Stärkekörnen nur noch die mit Jod sich gelb färbenden Cellulose-Skelette; die Granulose ist verschwunden, vergohren.

Bei dieser Gährung entsteht wenig Alkohol, dagegen viel Säure.

500 Grm. lufttrockene Stärke lieferten 10 Grm. Alkohol. Die fraktionirte Destillation ergab, dass er hauptsächlich aus Aethylalkohol und einer kleinen Menge eines über 114° siedenden Alkohols besteht. Von der Säure wurden ca. 140 Grm. kohlensaurer Kalk gelöst.

Dextrin.

Dextrin wurde mit denselben Zusätzen wie Stärke zur Vergährung gebracht.

530 Grm. Dextrin lieferten 22.2 Grm. entwässerten Alkohol, der ebenso wie der Stärke-Alkohol zusammengesetzt war.

Die alkoholliefernde Schizomycetengährung des Dextrins ist von Interesse für die Theorie der Gährung der Kartoffelmaische; man hatte bisher als selbstverständlich angenommen, dass der Alkohol der Kartoffelgährung nur von einer Bierhefe-Gährung herrühre. Ob das bei der Kartoffelgährung constatirte Verschwinden des Dextrins einer Schizomycetengährung zuzuschreiben ist, bleibt noch genauer zu untersuchen. Wie massenhaft Schizomyceten bei der Kartoffelgährung

auftreten, weiss Jeder, der einmal gährende Kartoffelmaische mikroskopisch untersuchte[1]).

Resultate.

Bei hohem Glyceringehalt der Gährflüssigkeit geht der Schizomycet in Folge der Anhäufung des Butylalkohols in die widerstandsfähige und inactive Form von Dauersporen über. Nimmt man den Butylalkohol weg, so keimen die Dauersporen wieder aus zu der Vegetationsform, vermehren sich durch Spaltung und erregen von neuem Gährung.

Die Dauersporen behalten sehr lange ihre Keimfähigkeit.

Sehr wahrscheinlich giebt es zwei sehr nahe verwandte Schizomyceten, die mit grosser Energie Glycerin vergähren; der eine liefert Normalbutylalkohol, der andere Aethylalkohol.

Als stickstoffhaltiger Nährstoff eignet sich vortrefflich schwefelsaures oder phosphorsaures Ammoniak.

Bei Anwendung von Pepsin als stickstoffhaltigem Nährstoff entsteht aus demselben eine Base der Picolinreihe.

Bei der Mannitgährung entstehen: Aethylalkohol, Normalbutylalkohol, eine kleine Menge eines höheren Alkohols, flüchtige Säure, Bernsteinsäure und eine syrupförmige Säure.

Bei der Gährung der Stärke verschwindet aus den Stärkekörnern die Granulose, es bleibt nur das Celluloseskelett übrig. Ausser anderen Produkten entsteht eine kleine Menge Alkohol.

Dextrin giebt mehr Alkohol als Stärke.

---

77. Ferd. Tiemann und Herm. Herzfeld: Zur Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXIV.)

Vorgetragen von Hrn. Tiemann.

Wir haben vor einigen Wochen[2]) gezeigt, dass Acetylparacumarsäure sich durch Erhitzen von Paroxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten lässt, und darauf hingewiesen, dass in gleicher Weise aus dem Benzaldehyd Zimmtsäure[3]) dargestellt werden kann.

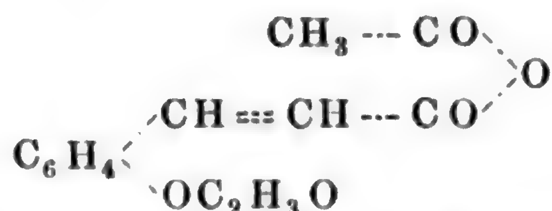
---

[1]) Ich werde die Schizomyceten der Kartoffelmaische durch geeignete Culturen von der Bierhefe trennen, und der Frage näher zu treten versuchen, ob das Fuselöl des Kartoffelbranntweins von einer Schizomyceten-Gährung herrührt.

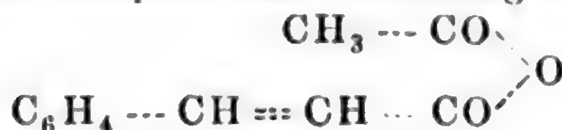
[2]) Diese Berichte X, S. 63.

[3]) W. H. Perkin veröffentlicht zur Zeit im Journal der englischen chemischen Gesellschaft eine Abhandlung, in welcher er eine grössere Anzahl mittelst der obigen Reaction dargestellter Säuren und Abkömmlinge derselben beschreibt. Ein Auszug aus dieser Abhandlung ist in der Chemical News 1877, Vol. XXXV, No. 898, S. 61 bereits erschienen.

Der Paroxybenzaldehyd wird unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrids zunächst in sein Acetylderivat, den paracetoxylirten Benzaldehyd, $C_6H_4 \langle {}^{COH}_{OC_2H_3O}$ umgewandelt, und indem sich aus dem Aldehydrest des letzteren und 1 Mol. Essigsäureanhydrid 1 Mol. Wasser abspaltet, entsteht als Condensationsproduct das gemischte Acetylanhydrid der paracetoxylirten Zimmtsäure, d. i. der Acetylparacumarsäure



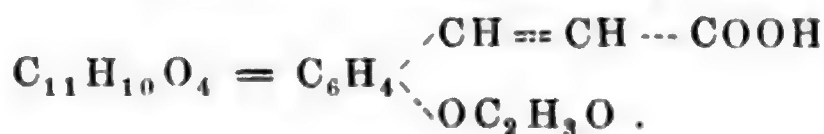
genau ebenso, wie die entsprechende Verbindung der Zimmtsäure



aus dem Benzaldehyd. Die gemischten Acetylanhydride werden durch Wasser in Essigsäure und Acetylparacumarsäure, resp. Zimmtsäure zerlegt; so kommt es, dass man nach dem Behandeln der Reactionsproducte mit Wasser diese Säuren und nicht die Acetylanhydride derselben erhält.

Wir sind durch die erwähnten Resultate zu der Ansicht geführt, dass auch der Orthoxybenzaldehyd (Salicylaldehyd), wenn man denselben der obigen Reaction unterwirft, zunächst in eine Acetylcumarsäure, resp. deren gemischtes Acetylanhydrid übergeführt werde, und dass das beim Kochen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende Cumarin sich erst in einer zweiten Phase des Processes aus der einen oder anderen Verbindung bilde. Es ist uns gelungen, die Richtigung dieser Annahme durch weitere Versuche darzuthun.

Acetylorthocumarsäure



Wenn man ein Gemisch aus 3 Theilen Salicylaldehyd, 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 4 Theilen Natriumacetat einige Stunden gelinde erhitzt, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Aus derselben scheidet sich beim Behandeln mit Wasser ein nach Cumarin und Essigsäure riechendes Oel ab. Wenn man dasselbe in Aether löst und die ätherische Lösung mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Natriumcarbonat schüttelt, so geht in die letztere eine krystallisirbare Säure über, während in dem

Aether Cumarin zurückbleibt. — Dieses wird einer ätherischen Lösung beim Schütteln mit Natriumcarbonatlösung nicht entzogen; eine wässerige mit Natriumcarbonat versetzte Lösung des Cumarins giebt im Gegentheil die gesammte Menge desselben beim Schütteln an Aether ab. — Um aus der obigen Natriumcarbonatlösung selbst Spuren mechanisch mitgerissenen Cumarins zu entfernen, wird dieselbe nochmals mit reinem Aether geschüttelt. Beim Ansäuren trübt sie sich. Wenn man nun mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet, so bleibt eine krystallisirte Säure zurück, welche sich in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löst und durch Umkrystallisiren aus Wasser in weissen Nadeln erhalten wird. Man darf jedoch wässerige Lösungen der Säure nicht längere Zeit im Sieden erhalten, da dabei unter Bildung von Essigsäure eine theilweise Zersetzung eintritt. Die Säure schmilzt bei 146° (uncorr.); bei der Elementaranalyse derselben haben wir die folgenden Resultate erhalten, welche mit den von der Acetylorthocumarsäure verlangten Zahlen übereinstimmen:

	Theorie.		Versuch.
C_{11}	132	64.07	64.31
H_{10}	10	4.85	5.04
O_4	64	31.08	—
	206	100.00.	

Als diese Verbindung wird die beschriebene Säure durch die folgenden Versuche charakterisirt.

Orthocumarsäure.

$$C_9H_8O_3 = C_6H_4\begin{cases} CH=CH-COOH \\ OH \end{cases}.$$

Wenn man Acetylorthocumarsäure einige Zeit mit verdünnter Alkalilauge erhitzt, so wird sie in Essigsäure und Orthocumarsäure zerlegt. Die letztere scheidet sich beim Ansäuren der erkalteten Lösung in weissen Nadeln aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren in reinem Zustande erhalten werden. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 207—208°, also genau bei derselben Temperatur, welche auch Perkin als Schmelzpunkt der Orthocumarsäure gefunden hat. Die von anderen Forschern beobachteten abweichenden Schmelzpunkte der aus Cumarin dargestellten Cumarsäure rühren von Cumarin her, welches der so gebildeten Säure mit grösster Hartnäckigkeit anhaftet.[1]) Beide Verbindungen können jedoch durch Auflösen in

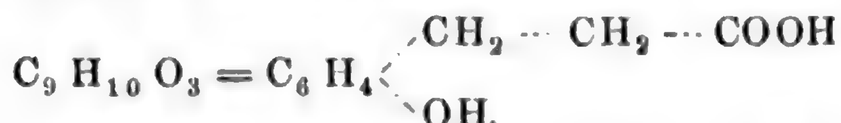
[1]) Das Cumarin scheint demnach mit der Cumarsäure eine ähnliche lose Verbindung wie mit der Hydrocumarsäure einzugehen (Melilotus-Cumarin, Zwenger und Bodenbender Ann. Chem. Pharm. CXXVI, S. 257). Zwenger ist durch seine Versuche (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 31) zu der nämlichen Annahme geführt worden.

Aether und Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumcarbonatlösung von einander getrennt werden; das Cumarin bleibt hierbei in dem Aether zurück.

Wir haben auf diese Weise die aus Cumarin durch Kochen mit starker Kalilauge dargestellte Orthocumarsäure vollständig rein erhalten und den Schmelzpunkt derselben ebenfalls bei 207—208° gefunden.

Der Schmelzpunkt der Orthocumarsäure (207—208°) liegt dicht bei dem der Paracumarsäure (206°); auch die Krystallformen und die Löslichkeitsverhältnisse beider Säuren sind nahezu dieselben. Nichtsdestoweniger sind beide durchaus verschiedene, scharf charakterisirte Verbindungen. Ein Unterschied zwischen beiden zeigt sich zunächst bei dem Auflösen derselben in Alkalilauge; die Paracumarsäure löst sich darin farblos auf, die Orthocumarsäure dagegen giebt seine im durchfallenden Lichte gelbe Lösung, welche eine äussert charakteristische grüne Fluorescenz besitzt. Um die Verschiedenheit beider Säuren noch weiter festzustellen, haben wir die Orthocumarsäure in die entsprechende Hydroverbindung in gleicher Weise übergeführt, wie wir früher aus der Paracumarsäure die Hydroparacumarsäure dargestellt haben.

Hydroorthocumarsäure (Melilotsäure)



$$C_9H_{10}O_3 = C_6H_4\begin{cases} CH_2 - CH_2 - COOH \\ OH. \end{cases}$$

Zwenger [1]) führt an, dass die Cumarsäure sich durch Natriumamalgam nicht reduciren lasse und dass, um Hydrocumarsäure zu erhalten, es nothwendig sei, Cumarin anzuwenden. Wir haben diese Angabe nicht bestätigt gefunden. Wenn man 1 Theil Cumarsäure mit 40 Theilen Wasser und 40 Theilen festem Natriumamalgam ½ Stunden erhitzt, die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit ansäuert, nach dem Erkalten mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunsten lässt, so bleibt Hydroorthocumarsäure in grossen, spiessigen Krystallen zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig zu reinigen sind. Wir haben auf diese Weise 70—75 pCt. von der angewandten Orthocumarsäure an Hydroorthocumarsäure erhalten. Dieselbe schmolz genau bei 82—83°, dem Schmelzpunkte der in der Natur vorkommenden und der aus Cumarin dargestellten Melilotsäure.

Der obige Schmelzpunkt weicht sehr erheblich von dem der Hydroparacumarsäure (125°) ab. Die Hydroorthocumarsäure unterscheidet sich auch dadurch von der Hydroparacumarsäure, dass ihre wässerige Lösung durch Eisenchlorid vorübergehend bläulich gefärbt wird, was bei der letzteren nicht der Fall ist.

[1]) Ann. Chem. Pharm. Supplementband VIII, 28 u. 32.

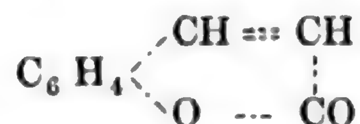
Bildung von Cumarin aus der Acetylorthocumarsäure.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat aus Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd zunächst analog zusammengesetzte Verbindungen entstehen. Wenn die Voraussetzung, dass das im ersteren Falle ausserdem entstehende Cumarin sich aus dem gemischten Acetylanhydrid der Acetylorthocumarsäure oder aus dieser selbst bilde richtig ist, so müssen diese Verbindungen durch blosses Erhitzen in Cumarin und Essigsäureanhydrid, resp. Essigsäure zu zerlegen sein. Wir haben einen dahin zielenden Versuch mit der Acetylorthocumarsäure, da nur diese von uns isolirt worden ist, angestellt und die obige Annahme durchaus bestätigt gefunden.

Wenn man die Acetylorthocumarsäure gelinde über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entwickeln sich alsbald stechend riechende Dämpfe von Essigsäure und es bleibt schliesslich ein dickflüssiges, stark nach Cumarin riechendes Oel zurück. Man löst dieses in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, um Spuren unzersetzter Acetylorthocumarsäure zu entfernen. Lässt man den Aether langsam verdunsten, so scheidet sich Cumarin in Krystallen aus.

Das Cu arin, welches in dem durch Behandeln mit Wasser von Natriumacetat getrennten und noch nicht destillirten öligen Reactionsproduct neben Acetylorthocumarsäure bereits fertig gebildet vorhanden ist, muss aus dem Acetylanhydrid der letzteren Säure durch Abspaltung von Essigsäureanhydrid entstanden sein; eine weitere Menge bildet sich in der soeben beschriebenen Weise aus dieser selbst erst bei der Destillation.

Durch die angeführten Versuche wird die für das Cumarin aufgestellte Formel



von Neuem bestätigt. Es ist bemerkenswerth, dass dasselbe mit Alkalien und auch anderen Basen [1]) lose Verbindungen eingeht. Das Cumarin ist ein lactidartiges Anhydrid. Vielleicht beruht die Bildung der soeben erwähnten Verbindungen darauf, dass dasselbe rückwärts in ein ähnliches intermediaires Anhydrid übergeführt wird, wie es Wislicenus [2]) bei der Anhydrisirung der Milchsäure beobachtet hat.

Endlich haben wir versucht, aus Orthocumarsäure durch Erhitzen Wasser abzuspalten, um dieselbe so in Cumarin umzuwandeln.

---

[1]) Rob. Williamson, Journ. Chem. Soc. [2] XIII, 850.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 181.

Eine Reaction kann in diesem Falle erst eintreten, wenn die Säure schmilzt. Die Schmelztemperatur derselben ist jedoch so hoch, dass die Zersetzung weiter geht. Das durch längeres Erhitzen von Orthocumarsäure erhaltene Oel besitzt einen nur schwachen Cumaringeruch; krystallisirtes Cumarin haben wir daraus nicht erhalten können.

---

78. C. O. Cech u. P. Schwebel: Zur Kenntniss der Dichloressigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXV.)
(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar.)

Die zu unseren Versuchen verwendete Dichloressigsäure wurde aus dem Aethyläther der Säure gewonnen. Die Darstellung des Aethers erfolgte genau nach Wallach's Vorschrift (Ann. Chem. Pharm. 173, 288), indem trockenes Cyankalium mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Chloralhydrat zusammgebracht wurde.

Wir haben dem bereits Bekannten nur noch folgendes hinzuzufügen:

Da der Dichloressigsäureäthyläther, wenn er einige Stunden mit Cyankalium in Berührung bleibt, sich in eine braune schmierige, Paracyan enthaltende Masse verwandelt, so ist es nothwendig, den Aether sogleich nach beendeter Reaction in Wasser zu giessen, jedoch auch vom Wasser baldmöglichst zu trennen, da er sich bei längerer Berührung mit demselben theilweise löst. Da das käufliche Kaliumcyanid stets einen geringen Gehalt von Kaliumcyanat aufweist, so ist die Möglichkeit zur Bildung des Chloralcyanidcyanats und des aus diesem Körper durch Abspaltung von Salzsäure sich bildenden Derivats von der Formel $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ (diese Ber. IX, 1255) stets gegeben.

Wir haben seine Bildung in geringerer Menge in den Waschwassern des Aethers, aus welchem er sich in kleinen, braunen Nädelchen abscheidet, wiederholt beobachtet.

Die Verseifung des Aethers geschieht durch Einschliessen desselben mit concentrirter wässeriger Salzsäure im Rohre und Erhitzen des Gemisches auf 120°. Die Verseifung erfolgt vollständig nur nach mehrstündigem Erhitzen; die Röhren zeigen beim Oeffnen starken Druck, — wesshalb sie bei höherer Temperatur leicht verloren gehen, — und es wird die reine Dichloressigsäure, bei 194° constant siedend, als wasserhelles, dickflüssiges Fluidum durch Destillation erhalten. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man den Aether mit concentrirter Salzsäure bei aufrecht stehendem Kühler längere Zeit im Kölbchen digerirt. So wie die Gewinnung des reinen Dichoressigsäureäthyläthers nicht im theoretischen Verhältnisse zu dem in Verwendung genommenen Chloralhydrat steht (wir erhielten gewöhnlich von 100 Grm. Chloralhydrat 20 Grm. reinen Aethers), ebenso

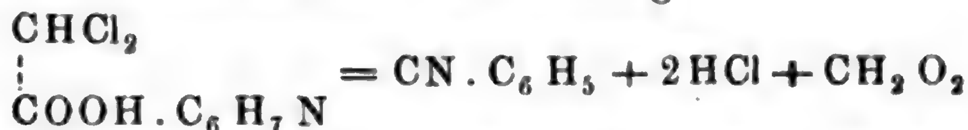
sind auch bei der Verseifung des Aethers Verluste unvermeidlich und die Ausbeute an reiner Dichloressigsäure stets geringer, als sich nach der Theorie erwarten liesse.

Wenn man freie Dichloressigsäure und Anilin zusammenbringt, so erstarrt das Gemisch unter starker Erwärmung zu einer festen Masse, die in Alkohol gelöst und mehrmals daraus umkrystallisirt, in feinen, schwach gelblich gefärbten, glänzenden, bei 125° schmelzenden und sublimirbaren Nadeln anschiesst. Mit concentrirter Natronlauge übergossen, scheiden sie schon in der Kälte freies Anilin ab. Die Analyse des dichloressigsauren Anilins führte zu der Formel:

$$C_6H_7N.C_2H_2Cl_2O_2.$$

		Theorie.		Versuch.
C_8	96	43.24		43.57
H_9	9	4.05		4.2
Cl_2	71	31.98		31.85
N	14	6.31		—
O_2	32	14.42		—
	222	100.00.		

Eigenthümlicher Weise verhält sich jedoch das dichloressigsaure Anilin mit verdünnter Natronlange behandelt anders als zu erwarten war, denn selbst nach längerem Stehen scheiden sich keine Tropfen von Anilin aus, kocht man jedoch die Flüssigkeit, so tritt sehr deutlich der charakteristische Geruch des Isocyanphenyls auf. Eine Bildung dieses Isonitrils aus dem dichloressigsauren Anilin konnte nur bei gleichzeitigem Auftreten von Ameisensäure und Chlorwasserstoffsäure erklärt werden nach der Gleichung:



$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ \vdots \\ COOH.C_6H_7N \end{array} = CN.C_6H_5 + 2HCl + CH_2O_2$$

Um die Bildung der Ameisensäure festzustellen, wurde das Isocyanphenyl zuerst durch Kochen vertrieben, die Flüssigkeit schwach mit Salpetersäure angesäuert und überschüssiges Silbernitrat hinzugesetzt. Es bildete sich ein Niederschlag von Chlorsilber, welcher abfiltrirt wurde; in dem sauren Filtrat trat nach dem Neutralisiren beim Kochen alsbald die für die Ameisensäure charakteristische Silberreduction ein.

Es lag nahe zu untersuchen, ob die Zersetzung des dichloressigsauren Anilins nach der oben angeführten Gleichung ohne Nebenreactionen verlaufe. Zu dem Ende wurde die Menge des durch die Zerstörung der Ameisensäure ausgeschiedenen Silbers als Chlorsilber bestimmt.

Der Versuch ergab, dass stets nur ein Theil des Salzes die Umbildung in Isocyanids erfährt, während sich der andere in Anilin

und Dichloressigsäure spaltet. In der That lässt sich das frei werdende Anilin bei der Destillation des Reactionsproductes mit Leichtigkeit nachweisen.

---

79. W. Klobukowski: Ueber die E. Kopp'sche Methode der Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXVI.)

Im VIII. Bande Seite 1769 dieser Berichte ist in der Correspondenz aus Zürich eine Methode der Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen von E. Kopp beschrieben, welche bis jetzt nicht die verdiente Verbreitung gefunden hat, obwohl sie sich durch die Einfachheit und Schnelligkeit ihrer Ausführung von den anderen bis jetzt bekannten vortheilhaft auszeichnet. — Dieselbe ist auf der Thatsache begründet, dass chlor-, brom- oder jodhaltige organische Körper bei der Verbrennung mit Eisenoxyd Eisenchlorid, -bromid oder -jodid liefern, welche durch nachheriges Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat in Eisenoxydhydrat und Chlornatrium beziehungsweise Brom- oder Jodnatrium umgesetzt werden, wobei man um die Verflüchtigung des gebildeten Salzes bei der hohen Temperatur zu verhindern, dasselbe mittelst metallischen Eisens zu Ferrosalz reducirt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann stellte ich mehrere Versuche an, um mich von der Brauchbarkeit der erwähnten Methode durch die Analysen bekannter Substanzen zu überzeugen und wurde meine Erwartung in der That nicht getäuscht, wie dies aus den am Ende der Abhandlung angeführten Zahlen zu ersehen ist. — Bei dieser Gelegenheit habe ich einige Modificationen in der Ausführung angebracht, welche die Methode zu einer noch einfacheren gestalten.

Die nöthigen Agentien zu einer solchen Verbrennung nach E. Kopp sind:

a) Reines Eisenoxyd, welches man durch Glühen von reinem Eisensulfat an der Luft darstellt.

b) Enggewundene Eisendrahtspiralen von ziemlich dünnem Claviersaitendraht.

c) Wasserfreies kohlensaures Natrium, das man durch mässiges Erhitzen des krystallisirten Salzes in einer Platinschaale in Form von porösen Klümpchen erhält.

Die Verbrennung selbst lässt sich in folgender Weise ausführen.

Man nimmt eine schwer schmelzbare Glasröhre von 60 Cm. Länge, 5—6 Mm. innerem Durchmesser und nicht ganz 1 Mm. Wandstärke, welche sich zu diesem Zwecke besser eignet, wie die von E. Kopp benutzte, dickere, gewöhnliche Entbindungsröhre, weil sie eine weit

höhere Temperatur auszuhalten vermag und nach erfolgter Verbrennung, sobald sie aufhört zu glühen, sogleich aus dem Verbrennungsofen herausgenommen werden kann, ohne dass man ihre Einbiegung zu befürchten hat. — Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, an dem anderen etwas ausgerändert, so dass die Oeffnung zur Aufnahme eines kleinen, kurzhalsigen, gläsernen Trichters passend wird, durch welchen das zu analysirende Produkt in die Röhre eingebracht wird. — Nachdem man die abgewogene Substanz mit Eisenoxyd innig in einem Porcellanmörser gemischt hat, bringt man das Gemenge durch den Trichter in die Röhre hinein, spült mit Eisenoxyd einige Mal nach, so dass die Mischung und das zum Nachspülen verwendete Eisenoxyd eine Länge von 20—25 Cm. einnimmt, schiebt darauf die Eisenspiralen hinein, welche auch eine Länge von 20—25 Cm. haben, und füllt schliesslich den übrigen Raum der Röhre mit dem entwässerten, kohlensauren Natrium. — Man legt die Röhre in den Verbrennungsofen, wobei man Sorge trägt, den grössten Theil der mit Soda gefüllten Röhre heraus ragen zu lassen. — Zuerst werden die Eisenspiralen zum Glühen gebracht, dann fängt man an, den die Mischung enthaltenden Theil von vorn nach hinten bis zum zugeschmolzenen Ende zu erhitzen; hat man die hohe Temperatur etwa 5—10 Minuten lang einwirken lassen, so kann man die Zersetzung als vollendet betrachten. Nach E. Kopp lässt man die Röhre erkalten und zerschneidet sie auf einem Bogen Papier in Stücke. — Diese Vorschrift ist nicht empfehlenswerth, da bei dieser Manipulation sehr leicht Glassplitter wegfliegen oder etwas von den gebildeten Halogensalzen durch Aufnahme von Feuchtigkeit zerfliessen und von dem Papier aufgesaugt werden können, wodurch Verluste möglich sind. — Vortheilhafter verfährt man folgendermaassen: Sobald die Röhre aufhört zu glühen, nimmt man sie aus dem Ofen heraus und wischt sie mit einem trocknen Handtuche in rascher Bewegung ab, wodurch dem Anbrennen desselben vorgebeugt wird. Die so gereinigte Röhre verschliesst man mit einem Finger und senkt sie mit dem unteren, zugeschmolzenen Ende in ein verhältnissmässig hohes, zu einem Fünftel mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas ein. Stellt man diese Manipulation mit Vorsicht an, so zerspringt die Röhre in kleine Splitter, ohne dass Wasser umhergespritzt wird, während das Eisenoxyd mit den Spiralen unter Zischen in's Wasser fällt. — Aus dem nicht zersprungenen, kalten mit Soda gefüllten Theil der Röhre, laugt man letztere mit destillirtem Wasser aus. — Für diese Operation sind die jetzt im Handel vorkommenden hohen und zugleich schmalen Bechergläser sehr geeignet, aus welchen beim Eintauchen der Röhre in's Wasser nicht leicht etwas herausspritzen kann. — Am besten bedient man sich eines Becherglases von 17 Cm. Höhe und 5 Cm. Weite, und füllt dasselbe für die bereits beschriebene Operation

mit etwa 50 Cm. Wasser an, so dass nach der Beendigung derselben das Gesammtvolumen der Flüssigkeit etwa 100 bis 150 Cm. beträgt.

Die Flüssigkeiten werden im Wasserbade 30—40 Minuten lang unter öfterem Umrühren der Masse gekocht, filtrirt und das Unlösliche mit warmem Wasser ausgewaschen. — Im Filtrat wird das Natriumchlorid, bezüglich Bromid oder Jodid nach den üblichen Methoden mit salpetersaurem Silber gefällt.

Auf die angegebene Weise führte ich die Analysen mehrerer halogenhaltiger Substanzen aus und stelle im Folgenden die erhaltenen Zahlen mit den theoretischen Werthen zusammen.

I. 0.2217 Gr. Chloranil lieferten 57.53 pCt. Chlor, die Theorie $C_6 Cl_4 O_2$ verlangt 57.72 pCt. Chlor.

II. 0.3826 Gr. Bromanilin lieferten 46.29 pCt. Brom, die Theorie $C_6 H_6 Br N$ verlangt 40.61 pCt. Brom.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode auch für die Bestimmung von Halogenen in Flüssigkeiten zu prüfen, unterwarf ich das Jodmethyl der Analyse. Das Resultat war ebenfalls befriedigend.

III. 0,2952 Gr. Substanz lieferten 89.12 pCt. Jod, die Theorie $CH_3 J$ verlangt 89.43 pCt. Jod.

Da die Verbrennungsröhren verhältnissmässig eng sind, so ist es nöthig die für die Flüssigkeiten bestimmten Kugeln länglich zu blasen.

Die Eisendrahtspiralen werden nach der Operation im Wasserstoffstrom reducirt und von Neuem angewandt. — An dieser Stelle will ich noch erwähnen, dass die von Hrn. Hausamann [1]) veröffentlichten Brombestimmungen ebenfalls mit Erfolg nach der E. Kopp'schen Methode ausgeführt worden sind. Nicht weniger als zur quantitativen Bestimmung eignet sich diese Methode auch zum qualitativen Nachweis von Chlor, Brom oder Jod in organischen Körpern.

Da die Möglichkeit nahe lag, zu versuchen, ob bei der beschriebenen Methode nicht die Eisenspiralen weggelassen werden und das sich verflüchtigende Eisenchlorid resp. Bromid oder Jodid vom kohlensauren Natrium aufgenommen wurde, wodurch sich die Operation wesentlich einfacher gestalten würde, stellte ich auch in dieser Richtung Versuche an, welche nur für die chlorhaltigen organischen Substanzen ein befriedigendes Resultat ergaben. — Die Bestimmungen des Broms lieferten immer etwas zu niedrige Zahlen. — Das bei der Verbrennung jodhaltiger Substanzen gebildete Eisenjodid zersetzte sich bei der hohen Temperatur unter Freiwerden von Jod, welches letztere sich weiter mit dem kohlensauren Natrium in Jodnatrium und jodsaures Natrium umsetzt. Ausser den angegebenen Analysen führte ich noch einige andere aus, deren Resultate ich bei der Beschreibung des betreffenden Körpers veröffentlichen werde.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1517.

Correspondenzen.

80. H. Schiff, aus Turin, den 5. Februar 1877.

Im Bollettino del Comitato geologico (1876, Heft 7—10) veröffentlicht G. Roster eine Reihe von Beobachtungen über Mineralien aus Elba, namentlich über Prachtexemplare, wie sie sich in der Sammlung von R. Foresi in Portoferrajo vorfinden. Als neu beschreibt Roster unter dem Namen Picralluminit ein Aluminiummagnesiumsulfat von der Zusammensetzung:

$$Al_2 S_3 O_{12}, 2 MgSO_4 + 28 H_2 O,$$

welches zwischen den bereits bekannten Verbindungen mit 1 und mit 3 Mol. $MgSO_4$ in der Mitte steht. Die neue Verbindung ist anscheinend monoklin krystallisirt, stalaktitisch oder faserig, von röthlich weisser Farbe, mit saurer Reaction in Wasser löslich und enthält geringe Mengen von Kali und von Kobaltoxydul. Im polarisirten Lichte verhält sich das Salz wie eine unvermischte Substanz.

Die bereits früher von F. Sestini und von Stolba für verschiedene Sulfate angegebene Zersetzung derselben mit schmelzendem Schwefel:

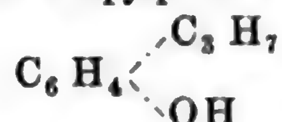
$$\overset{II}{R}SO_4 + S_2 = \overset{II}{R}S + 2SO_2$$

ist von A. Violi als ganz allgemeine Reaction der Sulfate verificirt worden. Die Sulfate der Alkalien, der Erdalkalien, sowie diejenigen von Aluminium, Chrom, Zink, Mangan, Eisen, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon und Quecksilber zeigen sämmtlich dieselbe Art der Umsetzung beim Zusammenschmelzen mit Schwefel. Der Autor empfiehlt die Reaction einerseits zur Darstellung von Sulfüren, andererseits zu derjenigen von schwefliger Säure.

Eine doleritische, der vorgeschichtlichen Zeit angehörige Lava vom südöstlichen Fusse des Aetna enthält Einschlüsse einer petroleumartigen Substanz, welche bei 17° butterartig fest und schon bei 20° vollkommen flüssig ist. Die Lava enthält durchschnittlich etwa 1 pCt. jener Substanz, welche aus grösseren Blasen beim Zerschlagen ausfliesst, oder auch aus dem zerkleinerten Gestein durch Aether ausgezogen werden kann. O. Silvestri (Turin) hat daraus zwei fast farblose, krystallinische Paraffine abgepresst, welche bei 52° und bei 57° schmelzen. Das zurückbleibende Oel gleicht in jeder Beziehung dem Steinöl; es fängt gegen 80° zu sieden an, der Siedepunkt steigt allmälig bis gegen 430° und es bleibt schliesslich nur eine geringe Menge einer asphaltartigen Substanz zurück. Der grösste Theil des Oeles destillirt zwischen 200—280° und Silvestri betrachtet es als ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ von C_{13} bis C_{18}.

Das Oel enthält ausserdem noch etwas über 4 pCt. Schwefel, welcher sich nach theilweisem Abdestilliren des Oeles beim Erkalten in monoklinen Prismen ausscheidet. Die Bildung dieses merkwürdigen Einschlusses kann so erklärt werden, dass die Lava, über organische Gebilde hinfliessend, diese letzteren einer Art von trockener Destillation aussetzte und die Produkte dieser Zersetzung sich in dem mehr erkalteten, zäheren, oberen Theil des Lavastroms blasenweise ansammelte.

Zur Darstellung des normalen Propylbenzols liessen Paternò und Spica Zinkäthyl tropfenweise auf Benzylchlorür fliessen und destillirten dann den gebildeten Kohlenwasserstoff im Dampfstrom ab, Die schwer zu reinigende Verbindung kocht zwischen 156⁰ und 158⁰. wiegt 0,881 bei 0⁰ und giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure, welche krystallinische Salze bildet. Zwei verschiedene Baryt- und Bleisalze scheinen auf zwei isomere Sulfosäuren hinzudeuten, Das durch Kalischmelze erhaltene Propylphenol



$$C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{OH}$$

kocht gegen 230⁰ und giebt ein bei 210—215⁰ kochendes Methylderivat. Aus 450 Gr. reinen Benzylchlorürs wurden nur gegen 60 Gr. reinen Propylbenzols erhalten.

J. Guareschi hat Nitronaphtalin nach verschiedenen Methoden und unter verschiedentlich abgeänderten Versuchsbedingungen dargestellt nnd stets dieselbe bei 58—59⁰ schmelzende Verbindung erhalten, welche bei Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 208—210⁰ schmelzende Nitrophtalsäure und eine bei 154⁰ schmelzende wohlkrystallisirte Substanz lieferte, welch letztere Dinaphtyl zu sein scheint.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf α-Bibromnaphtalin (Schmelzpunkt 81⁰) bildet sich Brombinitronaphtalin und eine Bromphtalsäure vom Schmelzpunkt 135⁰, welche bei höherer Temperatur weisse, sublimirbare Nadeln eines bei 207—208⁰ schmelzenden Anhydrids liefert. Für β-Bibromnaphtalin von Glaser findet Guareschi den Schmelzpunkt 71⁰ und er glaubt, dass es mit dem bei 71⁰ schmelzenden Bibromnaphtalin von Wichelhaus und Darmstädter identisch sei.

Aus Nitronaphtalin wird die Nitrogruppe selbst bei Anwendung überschüssigen Broms in der Wärme nur sehr schwierig eliminirt. Guareschi erhielt dabei Bromnitronaphtalin vom Schmelzpunkt 122⁰ und 100⁰. Das zugleich sich bildende Bibromnaphtalin scheint das bei 81⁰ schmelzende zu sein.

Auf nassem Wege erhaltenes Flourmagnesium bildet nach A. Cossa (Turin) ein weisses, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $MgFl_2$. Schmilzt man es mit Chlornatrium oder Chlorkalium, so scheidet es sich in glänzenden Krystallblättchen ab. Bei dem Schmelzpunkt des Gusseisens schmilzt das Fluormagnesium unzersetzt

und erstarrt beim Erkalten in grösseren Krystallen, vom spec. Gew. 2.856 bei 12°, deren Form mit der am Sellaït beobachteten identisch ist. Das Fluormagnesium ist unlöslich in Säuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure und es vereinigt sich mit den Sulfaten der Erdalkalien zu wohl krystallisirten Verbindungen. Als Sellaït hat G. Strüver bereits 1868 ein bei Moutiers am kleinen St. Bernhard aufgefundenes natürliches Fluormagnesium beschrieben. Wie dieses, wird auch das künstliche phosphorescirend, wenn man es erhitzt, nachdem man es eine Zeit lang dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt hatte. Es leuchtet dann mit violettem Licht.

Wird eine Lösung von Santonsäure in Phosphorchlorür einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt, der Ueberschuss von PCl_3 abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gewaschen, so erhält man nach Cannizzaro und Valenti ein aus der ätherischen Lösung krystallisirendes, bei 160—161° schmelzendes Chlorür der Santonsäure $= C_{15}H_{19}O_3Cl$, welches mit Wasser wieder Santonsäure und mit Alkohol Aethylsantonat liefert. Valenti erhielt dieselbe Verbindung bei Einwirkung von Acetylchlorür auf Santonsäure. Das so dargestellte Chlorür schmilzt bei 170—171° und die Autoren halten es nicht für unwahrscheinlich, dass die mittelst Phosphorchlorür dargestellte Verbindung noch eine den Schmelzpunkt erniedrigende Verunreinigung enthalte. Bromür und Jodür der Santonsäure werden nach Camizzaro und Carmelutto als krystallisirte Verbindungen erhalten, wenn man das Bromür oder das Jodür des Phosphors auf in Chloroform gelöste Santonsäure einwirken lässt.

Nach G. Spezia (Turin) ist das Färbende .der rothen Zirkonkrystalle Eisenoxyd oder eine Verbindung desselben und das Entfärben der Zirkone in der Flamme beruht auf Reduction des Eisenoxyds. An feinen Platindrähten nebeneinander aufgehängte Zirkone können roth oder farblos erhalten werden, je nachdem sie beim Einführen in eine Alkoholflamme in den Mantel oder den Kern der Flamme zu hängen kommen. Im Platintiegel erhitzte Zirkone werden roth oder farblos, je nachdem man Sauerstoff oder Kohlenoxyd darauf leitet. Werden von einer Anzahl entfärbter Zirkone die einen in einem zugeschmolzenen Röhrchen, die anderen in einem offenen Röhrchen im Sauerstoff in derselben Flamme erhitzt, so nehmen nur die letzteren wieder die rothe Farbe an, aber auch die ersteren röthen sich, sobald sie in den Sauerstoffstrom gebracht werden. Bei dickeren Krystallen kann die von aussen nach innen fortschreitende Entfärbung deutlich beobachtet werden; es werden dabei farblose Krystalle mit rothen Kernen erhalten. Grüner Jodkras wird nach einer halben Stunde in der Oxydationsflamme röthlich und dann in der Reductionsflamme wieder allmälig grün. Auch die Zirkone von grösserem Eisengehalt werden nicht farblos, sondern hellgrün.

L. Balbino hat im hiesigen Universitäts-Laboratorium ein neues Cymol, nämlich normales Butylbenzol

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$$

dargestellt, indem er molekulare Mengen von Brombenzol und Butylbromür in Benzol gelöst mit Natrium kochen liess. Es ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem, aber nicht an Cymol erinnernden Geruch; siedet bei 179.5—180.°5 bei 748 Mm. (corr.), hat ein specifisches Gewicht von 0.875 bei 0°, 0.864 bei 15° und 0.794 bei 99°.3. Es ist optisch inactiv und krystallisirt auch bei —16° nicht.

---

81. R. Gerstl, aus London, den 10. Februar.

Die in der chemischen Gesellschaft zum Vortrage gekommenen Mittheilungen waren:

7. December.

A. H. Church, „Coleïn." Dieser in den Stengeln und Blättern von *Coleus verschaffelii* vorkommende rothe Farbstoff wurde aus den zerquetschten Pflanzentheilen durch Ausziehen mit schwach angesäuertem, kalten Alkohol erhalten, und der Auszug wurde, nach Fällen der Schwefelsäure mit Baryt, concentrirt. Der Farbstoff wird dann gereinigt durch Lösen in Alkohol, Fällen mit Aether, nochmaligem Lösen in Alkohol, Eintragen der Lösung in Wasser und wiederholtes Waschen des Niederschlages mit Wasser von 50—60° Temperatur. Die Analyse gab mit der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ übereinstimmende Zahlen, was auch durch die Bestimmung des Bleisalzes $C_{20}H_{18}PbO_{10}$ bestätigt wurde. Allmäliger Zusatz von Ammoniak verändert die hochrothe Farbe der alkoholischen Lösung nach und nach in violet, blau, chromgrün und graugelb.

O. Witt gab einige flüchtige Notizen über „Phenylendiamin," das er durch Reduction des Dinitrobenzols in farblosen Krystallen erhielt.

J. B. Hannay, „Kalksulfate." Doppel- und Dreifache Salze von der Zusammensetzung

$$CaSO_4 . K_2CrO_4 . H_2O,\ CaSO_4 . 2K_2CrO_4,$$

$$CaSO_4 . Na_2SO_4 . K_2CrO_4 . H_2O$$

wurden erhalten als Ablagerungen in Röhren, durch welche gleichzeitig Lösungen von

$$K_2SO_4,\ Na_2SO_4,\ CaSO_4,\ MgSO_4 \text{ und } K_2CrO_4$$

circulirten. Beim Erhitzen von $2 CaSO_4 + 4 H_2O$ in einem Luftstrome wurde die Verbindung $2 CaSO_4 + 3 H_2O$ erhalten.

G. S. Johnson, „Fernere Bemerkungen über Trijodkalium." Das spec. Gew. der Krystalle ist, einer neueren Bestimmung zufolge,

3.498, und ihr Atomgewicht 120.2; die theoretische Zahl, angenommen dass ein Atom Kalium sich mit drei Atomen Jod ohne Condensation vereinigt, ist 122.2.

21. December.

W. N. Hartley, „Flüssigkeiten in Höhlungen von Mineralien." Untersuchung einer grossen Anzahl der prachtvollen Topase im Brit. Mus. ergab, dass die in selben enthaltene Flüssigkeit Wasser ist. Nimmt man an, dass der Topas durch die Einwirkung alkalischer Fluoride auf Kaolin entstanden ist, so erklärt sich das Nichtvorkommen von Kohlensäure in den gänzlich mit Flüssigkeit gefüllten Höhlungen sehr leicht. Dies ergiebt sich auch daraus, dass in einem und demselben Stück Topas Höhlungen nebeneinander sich vorfinden, von denen eine nahezu ganz mit flüssiger Kohlensäure gefüllt ist, die andere aber zu ein Drittel mit Wasser, ein zweites Drittel mit flüssiger Kohlensäure und der Rest mit gasförmiger Kohlensäure. Der Raum, den die letztere einnimmt, entstand durch die Condensation des Dampfes zu Wasser. Auch muss angenommen werden, dass die kritische Temperatur des Wassers nicht erreicht wurde, sonst wäre der Inhalt der anliegenden Höhlungen ein gleichförmiger.

Verfasser hat ferner eine grössere Zahl von Granit- und Porphyrsectionen untersucht und fast in allen Wasser in Höhlungen gefunden. Eine sonderbare Erscheinung bot sich beim Erhitzen solcher Mineralien dar, in deren Höhlungen Wasser und irgend eine Gasblase existirte; die Blase sank in der Flüssigkeit. Der Verfasser meint, dies rühre daher, dass das Gas der Blase stark comprimirt ist, und beim Verflüchtigen des Wassers noch dichter wird und so sinkt.

Die Höhlungen sind meistens symmetrisch um die Krystallaxe herum gelagert, und in einigen Fällen sind die Höhlungen den sie umgebenden Krystallformen ähnlich.

H. E. Armstrong, „Thymochinon." Verfasser hat gefunden, dass Monoamidothymol, aus Nitrosothymol abgeleitet, mit Eisenchlorid destillirt, mehr als die Hälfte seines Gewichtes Thymochinon liefert. Hr. Armstrong sieht hierin eine Bestätigung der von Liebermann[1]) kürzlich gemachten Bemerkungen über Ladenburg's Speculationen. Verfasser hebt ferner hervor, dass er im Vereine mit C. E. Groves in der eben durch die Presse gehenden neuen Auflage von Miller's Organ. Chemie dem Oximidonaphtol $C_{10}H_5\left[\begin{matrix}OH\\ \left.\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\right]\end{matrix}\right.$, die von Liebermann vorgeschlagene Formel $C_{10}H_5\left[\begin{matrix}O\\ NH\\ NH_2\end{matrix}\right]$ angewiesen habe.

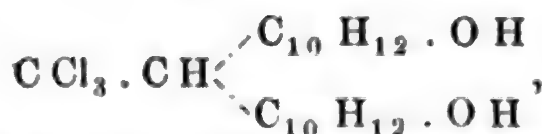
[1]) Diese Berichte, IX, 1778—1781.

T. Carnelly, „Hohe Schmelzpunkte, mit besonderer Rücksicht auf Metallsalze. Drei Salze, *A*, *B* und *C*, werden auf einer kalten Eisenplatte in einen auf constanter (hoher) Temperatur erhaltenen Muffelofen eingetragen, und man beobachtet nun die Zeit, die zwischen dem Schmelzen von *A* und *B*, und die, welche zwischen dem Schmelzen von *B* und *C* verfliesst. Bezeichnet man die Anzahl der Secunden in der ersteren Beobachtung mit x, die in der letzteren mit y, so ergiebt sich als Resultat einer ausgedehnten Untersuchung, dass $\frac{x}{y}$ in allen Temperaturvariationen des Ofens für je dieselben drei Salze eine Constante ist.

Hr. Bischof machte einige Bemerkungen über Corrosion von Bleiröhren durch Flusswasser; und G. Turner, über Bestimmung von Harnstoff.

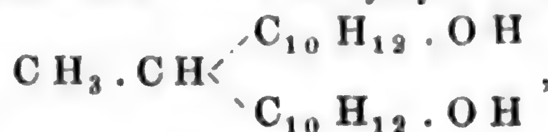
18. Januar.

E. Jäger: „Abkömmlinge von Dithymyltrichloraethan." Dieser den Ausgangspunkt bildende Körper wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure, welcher ein Drittel ihres Volumens Essigsäure zugesetzt worden, auf eine Mischung von ein Molekül Chloral und zwei Molekülen Thymol erhalten. Er bildet monoklinische Krystalle von der Zusammensetzung



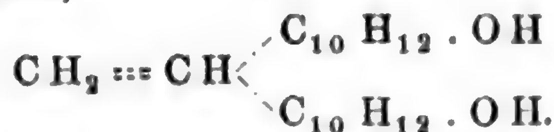
$$CCl_3 . CH\langle \begin{matrix} C_{10}H_{12} . OH \\ C_{10}H_{12} . OH \end{matrix},$$

welche bei 198° schmelzen. Durch Oxydation entsteht Thymochinon, und Erhitzen mit Zinkstaub liefert Dithymylaethan,



$$CH_3 . CH\langle \begin{matrix} C_{10}H_{12} . OH \\ C_{10}H_{12} . OH \end{matrix},$$

und Dithymylaethylen,



$$CH_2 = CH\langle \begin{matrix} C_{10}H_{12} . OH \\ C_{10}H_{12} . OH. \end{matrix}$$

Unter Einwirkung von schwachen Oxydationsmitteln liefert Dithymyltrichloraethan eine grüne, krystallinische Verbindung, Dithymylchinhydroaethylen, die bei fernerer Oxydation in einen rothen Körper Dithymylchinonaethyl übergeht. Die letztgenannten Substanzen stehen zu einander und zum ursprünglichen Kohlenwasserstoff in demselben Verhältnisse, wie grünes Chinhydron zu Chinon und beide zu Hydrochinon.

C. T. Kingzett und H. W. Hake. „Vorläufige Notiz über eine neue organische Reaction." Verfasser fanden, dass Benzol, Phenol, Terpentin, Kampher, Salicylsäure, Morphin, Nelkenöl u. s. w. die Pettenkofer'sche Reaction der Gallensäuren geben. Setzt man

der dunkelrothen Lösung von Kampher in concentrirter Schwefelsäure Rohrzuckersyrup zu, so wird sie in eine rosenrothe, teigige Masse verwandelt, die mit Wasser behandelt einen beinahe farblosen Niederschlag giebt, der seinerseits mit Schwefelsäure violett reagirt, obgleich im selben keine Spur von freiem Zucker nachgewiesen werden kann. Vergleichung der Farbenreactionen obengenannter Körper veranlasst Verfasser das Verhältniss von Kampher zum Terpentin für analog mit dem des Phenols zum Benzol zu erklären.

T. Carnelly: „Weitere Notizen über hohe Schmelzpunkte." Verfasser hat die Zeiträume, welche verschiedene Salze zum Schmelzen erfordern, mit dem von Schwefel verglichen, und dann durch Interpolation die Schmelzpunkte bestimmt, die Zeitwerthen zwischen 6 und 241 entsprechen.

Eine Mittheilung über „Dinitroso- und Dinitro-Orcin" von Stenhouse und Groves ist in diesem Hefte Seite 274 abgedruckt.

1. Februar.

E. H. Armstrong: „Ueber die Benzol-Formeln von Kekulé und Ladenburg." Beide Formeln stellen Benzol als eine symmetrische Structur dar, d. h. als eine Verbindung, in welcher die sechs Wasserstoffe gleiche Werthe haben. Beide Formeln sind gleich gut zur Erklärung der Anfügungs-Derivate, allein bei den Chinonen zeigt sich Ladenburg's „Prisin"-Formel zweckentsprechender. Hr. Armstrong meint, dass von den Di-Derivaten nur jene als Parakörper bezeichnet werden sollten, welche nur ein Tri-Derivat zu liefern im Stande wären; jene, welche zwei und drei Tri-Abkömmlinge zu bilden vermögen, sollten bezüglich Ortho- und Meta-Körper genannt werden. Diese Terminologie bezöge sich auf Versuchsresultate und hätte nichts zu thun mit Betrachtungen über die Stellung der substituirten Gruppe.

W. H. Perkin, „Bildung von Cumarin und Zimmtsäure, und anderen analogen Säuren aus den aromatischen Aldehyden." Kochen von Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gab Zimmtsäure. Bei gleicher Behandlung mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat entstand Phenyl-Crotonsäure, $C_6H_5 . C_3H_4 . COOH$, die in feinen, farblosen, bei 82—84° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Substitution von Buttersäureanhydrid in obiger Reaction erzeugte Phenyl-Angelicasäure, $C_6H_5 . C_6H_4 . COOH$, deren nadelförmige Krystalle bei 101° schmelzen. Mit Bernsteinsäureanhydrid wurde eine Säure gewonnen, die gleiche Zusammensetzung mit der Phenyl-Crotonsäure, aber von derselben abweichende Eigenschaften besitzt, und vom Verfasser Iso-Phenyl-Crotonsäure genannt wird. Aehnliche Experimente mit andern Aldehyden gaben gleichfalls neue Säuren. Das Calciumsalz der Cumenyl-Acrylsäure absorbirt bei 90—100° ein Atom

Sauerstoff und es entsteht eine neue Säure, deren Studium der Verfasser noch nicht beendigt hat. Cumenyl-Acrylsäure nimmt, mit Natriumamalgam behandelt, ein Atom Wasserstoff auf, und bildet so Hydrocumenyl-Acrylsäure, deren Krystalle bei 70° schmelzen. Bei gelindem Kochen zersetzt sich Cumenyl-Acrylsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Hinterlassen eines aromatisch riechenden, bei 195 bis 200° kochenden Oeles, Isopropyl-Vinyl-Benzol, $C_6H_4 . C_3H_7 . C_2H_3$.

Die Methyl-Para-Oxyphenyl-Crotonsäure, erhalten aus Anisaldehyd und Propionanhydrid unter ähnlichen Umständen wie die übrigen Säuren, liefert Anethol, $C_6H_4 . OCH_3 . C_3H_5$; während die entsprechenden Acryl- und Angelicasäuren die homologen Produkte

$$C_6H_4 . OCH_3 . C_2H_3 \text{ und } C_6H_4 . OCH_3 . C_4H_7$$

geben. Behandlung des Methyl-Salicylaldehyds mit bezüglich wasserfreier Essig-, Propion- und Buttersäure in Gegenwart der entsprechenden Salze giebt Methyl-Orthoxyphenyl-Acrylsäure,

$$C_6H_4 . OCH_3 . C_2H_2 . COOH,$$

Methyl-Orthoxyphenyl-Crotonsäure, $C_6H_4 . OCH_3 . C_3H_4 . COOH$, und Methyl-Orthoxyphenyl-Angelicasäure, $C_6H_4 . OCH_3 . C_4H_6 . COOH$. Das Methylsalz einer der erstern ähnlichen Säuren wird erhalten, wenn man den Natriumabkömmling des Cumarins mit Jodmethyl auf 100° erhitzt, und den Aether verseift. Verfasser nennt die Säure α-Methyl-Orthoxyphenyl-Acrylsäure. Das Methylsalz erleidet beim Erhitzen auf 150° eine isomerische Veränderung, und wenn man es nun verseift, erhält man eine bei 182—183° schmelzende Säure, in jeder Hinsicht identisch mit der aus Methyl-Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhaltenen.

Die ausführliche Abhandlung wird wohl nach einiger Zeit im Journale der Gesellschaft erscheinen.

---

82. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 185, Heft 1.)

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

86. Heintz, W., Nitrosotriacetonamin. S. 1.

Stenhouse, J. und Groves, C. E., Ueber Picrorocellin. S. 14.

Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts in Breslau.

Möslinger, Wilhelm, Ueber das ätherische Oel der Früchte von Heracleum Sphondylium. S. 26.

Derselbe, Darstellung und Beschreibung einiger neuen Octylverbindungen. S. 49.

Ekstrand, A. G., Reten und einige Derivate desselben. S. 75.

Benedikt, Rud., Zur Kenntniss des Maclurins. S. 114.

Schdanoff, E., Diäthylmethylessigsäure, eine neue Isomere der Oenanthsäure. S. 120.

Lawrinowitsch, G., Ueber das aus dem Methyläthylketon sich bildende Pinakon und Pinakolin. S. 123.

II. Zeitschrift für analytische Chemie.

16. Jahrg., 1. Heft.

Brügelmann, G., Eine neue Methode zur gewichts- oder massanalytischen Bestimmung von Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen, und zwar in den Verbindungen sowohl, wie in den Vegetabilien, den Animalien und bezüglich des Schwefels auch im Leuchtgase. S. 1.

Derselbe, Zur massanalytischen Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure durch Uranlösung. S. 16.

Derselbe, Zur massanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbariumlösung in sauren Flüssigkeiten. S. 19.

Derselbe, Zur Reinigung des bei quantitativen Analysen erhaltenen schwefelsauren Baryts. S. 22.

Derselbe, Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase. S. 24.

Berg, Paul, Die quantitative Bestimmung der Borsäure durch Baryt. S. 25.

Löwenthal, J., Ueber die Bestimmung des Gerbstoffs. S. 33.

Pillitz, Wilhelm, Dr., Controlversuche mit der Mostwage. S. 48.

Uelsmann, H., Dr., Zur Eisenbestimmung mit Zinnchlorür. S. 50.

Derselbe, Ueber die salpetersaure Molybdänlösung. S. 52.

Teclu, Nicolae, Strom-Regulator für Leuchtgas. S. 53.

Derselbe, Dampfstrahl-Luftpumpe. S. 55.

Brauner, B., Zur Bestimmung des Arsens als pyroarsensaure Magnesia. S. 57.

Gawalovski, A., Verfälschung von käuflich bezogenem Natrium-Palladiumchlorür mit Kochsalz. S. 58.

Derselbe, Zusammenstellung diverser Filtrirpapiere des Handels. 59.

Meister, Lucius und Brüning, Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des reinen Anthracens im Rohanthracen. S. 61.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Fresenius, R., Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid, namentlich bei Gegenwart der Chlorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden. S. 63.

III. Bulletin de la Société chimique de Paris.

T. XXVII, No. 3.

Villiers, A., Recherches sur la mélézitose. P. 98.

Berthelot, Remarques sur la communication précédente de Villiers et sur la constitution des sucres isomères du sucre de canne. P. 101.

Lecoeur, Sur la purification de l'acide valérianique. P. 104.

Pellet, H., Sur la précipitation, par l'ammoniaque, de l'acide phosphorique en présence de la chaux, de la baryte, de la magnésie, de l'alumine et de l'oxyde de fer. P. 105.

Pellet, H, Sur le dosage de l'alumine et de l'oxyde de fer en présence de l'acide phosphorique. P. 106.

IV. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

7. Jaarg., No. 5.

Vries, Hugo, de, Over de spanning tusschen celinhoud en celwand gedurende den groei van plantencellen.

Burg, E. H., van der, Vette oliën als herkenningsmiddelen voor ammonia en koolzure alkalien en water.

Mijers, Jacob, Eene gewizzigde lesproef.

V.' Annales de Chimie et de Physique.

V. Sér., T. VIII, Juillet 1876.

Gaugin, J. M., Mémoire sur le magnétisme.
Claude, Bernard, Critique expérimentale sur la formation de la matière sucrée dans les animaux.
Gautier, Arm., Sur la recherche et le dosage de l'arsénic dans les matières animales.
Marignac, C., Sur les chaleurs spécifiques des solutions salines.
Bertin, Sur le radiomètre de M. Crookes.

V. Sér., T. VIII., Aout 1876.

Boussingault, Végétation du mais, commencée dans une atmosphère exempte d'acide carbonique.
Wyrouboff, Recherches sur les ferrocyanures.
Fliche, P. et Grandeau, Recherches chimiques sur la composition des feuilles, modification resultant de l'âge et de l'espèce.
Neyreneuf, Mémoire sur la lumière stratifiée.
Andrews, Sur les propriétés physiques de la matière à l'etat liquide et à l'état gazeux sous des conditions variées de temperature et de pression (extrait par Bertin).
Rosenstiehl, Sur le noir d'aniline.
Smith, Lawrence, Puits de gaz en Pensylvanie.
Rapport, fait au nom du Conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Seine, à M. le Préfet de police, sur la crémation.

V. Sér., T. IX, Septembre 1876.

Berthelot et Louguinine, Recherches sur les acides polybasiques.
Berthelot, Sur la chaleur de dissolution des précipités et autres corps peu solubles.
Berthelot, Sur le pouvoir rotatoire du styrolène.
Berthelot, Sur la reconnaissance de l'alcool ordinaire mélangé avec l'esprit-de-bois.
Troost, L. et Hautefeuille, P., Etude calorimétrique sur les carbures, les siliciures et les borures de fer et de manganèse.
Troost, L. et Hautefeuille, P., Sur la chaleur de combinaison du bore et du silicium avec le chlore et avec l'oxygène.
Forel, F. A., Dr., Les Seiches, vagues d'oscillation fixe des lacs.
Forel, Dr., Note sur un limnimètre enregistreur établi à Morges (lac Léman) pour etudier les Seiches.
Lefort, Jules, Action des acides organiques sur les tungstate de soude et de potasse.
Mendeleeff, D. et Hemilian, V., Sur la compressibilité des gaz soumis aux faibles pressions.
Girard, Aimé, Note sur un dérivé par hydration de la cellulose.
Barral, J. A. et Salvétat, Note sur la destruction de la matière végétale mélandée à la laine.
Cumille, Saint pierre et Magnien, Lucien, Recherches sur les gaz contenus dans les fruits du Baguenaudier.
Finot, Et., Analyse des gaz de la grotte de Royat (grotte du Chien).
Mayer, Victor, Sur les combinaisons nitrogénées de la serie grasse Acides nitroliques.
Démole, E., Sur les produits de substitution de l'oxyde d'éthylène.
Finot, L. et Bertrand, A., Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins.

V. Sér., T. IX, Octobre 1876.

Berthelot, Contributions pour servir à l'histoire des matières explosives.
Berthelot, Nouvelles recherches thermiques sur la formation des composés organiques. — Acétylenè.
Berthelot, Recherches sur l'aldéhyde.

Pictit, Raoul, Application de la Théorie mécanique de la chaleur à l'étude des liquides volatils; rélations simples entre les chaleurs latentes, les proids atomiquen et les tensions des vapeurs.

Raoult, F. M., Influence de l'acide carbonique sur la respiration des animaux.

Bernard, Cl., Sur la formation du sucre dans le sang des animaux.

Smith, J. Lawrence, Recherches sur les composés de carbone que l'on remontre dans les météorites.

V. Sér., T. IX, Novembre 1876.

Berthelot, Recherches thermiques sur la formation des éthers.

Panum, P. L., Dr., Le poison des matières putrides les bactéries l'intoxication putride et la septicémie.

Moutier, J., Sur la condensation électrique.

Berthelot, Remarques sur l'existence réelle d'une matière formée d'atomes isolés, comparables à des points matériels.

V. Sér., T. IX, Décembre 1876.

Cloizeaux, Des, Mémoire sur l'existence, les propriétés optiques et cristallographiques et la composition chimique du microcline, nouvelle espèce de feldspath triclinique à base de potasse, suivi de remarques sur l'examen microscopique de l'orthose et des divers feldspaths tricliniques.

Maumené, Mémoire sur la nouvelle méthode alcoométrique par la distillation des spiritueux alcalisés.

Jacquemin, E., De la rhodéine, réaction nouvelle de l'aniline.

Delachanal et Mermet, Remarques sur les procédes de dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins.

Preis-Aufgaben und Honorar-Ausschreibungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses.

A. Preis-Aufgaben und Honorar-Ausschreibungen, welche bis Ende December 1877 verlängert sind.

Erste Preis-Aufgabe.

Cf. diese Berichte II, Seite 470, Aufgabe 1.

Zweite Preis-Aufgabe.

Cf. diese Berichte II, Seite 470, Aufgabe 7.

Dritte Preis-Aufgabe,

betreffend die Herstellnng eines undurchsichtigen rothen Emails.

„Die silberne Denkmünze, oder deren Werth, und ausserdem Neunhundert Mark für die Herstellung eines undurchsichtigen rothen Emails (Glasflusses) auf Gold, Silber, Kupfer und Bronze. Derselbe soll in verschiedenen Schattirungen dargestellt werden, nicht zu strengflüssig sein, beim Umschmelzen nicht schwarz oder braun werden, oder sonst die Farbe verändern. Bei dem Glanzfliessen darf er keine

bräunliche Haut zeigen.“ Es sind bei der Bewerbung nicht allein die Angaben über die Zusammensetzung des Emails, sondern auch Proben des ungebrannten und des auf Bronze aufgesetzten Emails einzusenden.

Vierte Preis-Aufgabe,
betreffend die Herstellung eines Ersatzmittels für Kautschuk.

„Die goldene Denkmünze, oder deren Werth, und ausserdem Dreitausend Mark demjenigen, welcher ein Verfahren angiebt und dessen praktische Brauchbarkeit nachweist, einen Körper künstlich herzustellen, welcher die wichtigsten Eigenschaften des Kautschuks in solchem Maasse besitzt, dass er statt des natürlichen Kautschuks im Maschinenwesen und in der chemischen Fabrication verwendet werden kann.“

Fünfte Preis-Aufgabe,
betreffend die Herstellung eines Ersatzmittels für Guttapercha.

„Die goldene Denkmünze, oder deren Werth, und ausserdem Dreitausend Mark demjenigen, welcher ein Verfahren angiebt und dessen praktische Brauchbarkeit nachweist, einen Körper künstlich herzustellen, welcher die wichtigsten Eigenschaften der Guttapercha in solchem Maasse besitzt, dass er statt der natürlichen Guttapercha mit mindestens gleichem Erfolge im Telegraphenwesen als isolirender Stoff verwendet werden kann.“

Ein hiesiger Industrieller hat sich verpflichtet, zu dem ausgesetzten Preise die Summe von Dreitausend Mark zuzulegen, sobald eine Lösung der Aufgabe erfolgt ist.

Erste Honorar-Ausschreibung,
betreffend die Zusammensetzung der Cemente.

Es wird ausgesetzt:

ein Honorar von Eintausend Mark für eine concise, kritische, die Bedürfnisse der Industrie besonders berücksichtigende Bearbeitung des gesammten, sehr umfangreichen Materials über die Zusammensetzung der Cemente.

Zweite Honorar-Ausschreibung,
betreffend die Verkokung der Steinkohlen.

Es werden ausgesetzt:

ein Honorar von Fünfzehnhundert Mark und eines von Neun-

hundert Mark für die besten zwei dem Vereine eingereichten Abhandlungen, welche enthalten:

„Eine Kritik der Methoden und Apparate zur Verkokung der Steinkohlen.“

Vierte Honorar-Ausschreibung,
betreffend die Gründe der Aenderungen des Nullpunktes der Thermometer.

Es wird ausgesetzt:

ein Honorar von Fünfzehnhundert Mark für die beste Untersuchung über die Gründe der Aenderungen des Nullpunktes der Thermometer nebst Angabe der Mittel, durch welche dieser Uebelstand am erfolgreichsten zu vermindern resp. zu beseitigen ist.

Fünfte Honorar-Ausschreibung.

Nach Auszahlung von Dreihundert Mark zur Fortführung einer Arbeit ist das ausgesetzte Honorar auf Zwölfhundert Mark reducirt. Cf. diese Berichte VIII, Seite 1689, Aufgabe 1.

Sechste Honorar-Ausschreibung.

Cf. diese Berichte VIII, Seite 1689, Aufgabe 2.

B. Preis-Aufgaben und Honorar-Ausschreibungen für die Jahre 1877 und 1878.

Erste Preis-Aufgabe,
betreffend Eisenmangan-Legirungen.

Zweitausend Mark für die beste Reihe von Eisenmangan-Legirungen.

Nähere Bestimmungen.

Es sind mindestens 20 Eisenstäbe zu liefern und zwar:

a. 10 aus einer Legirung von Mangan und Eisen, deren Kohlenstoffgehalt nicht 0.6 pCt. erreicht, während alle übrigen Bestandtheile nicht über 0.4 pCt. ausmachen dürfen.

b. 10 aus einer kohlenstoffhaltigen Legierung von Mangan und Eisen, in welcher alle übrigen Bestandtheile nicht 0.6 pCt. übersteigen dürfen.

Die Zusammensetzung der einzelnen Proben bleibt dem Anfertiger überlassen; jedoch muss in den Stäben zu a. der Mangangehalt in je zwei Proben mindestens um 0.5 pCt. differiren, so dass also die Reihe im Minimo enthält 0,50—1,0—1,5—2—2,5—3—3,5—4—4,5—5 pCt. Mangan.

In der Reihe b. ist ein möglichst gleichbleibender Mangangehalt bei wechselndem Kohlenstoffgehalt erwünscht. Letzterer muss in je zwei Proben um mindestens 0.15 pCt. differiren. Die Masse der Stäbe, welche eine Länge von 50 Cm. und eine Stärke von 40 Mm. haben müssen, soll durchaus homogen sein.

Sind die angegebenen Dimensionen nicht durch Guss ursprünglich erhalten, so muss die Art der Bearbeitung, durch welche dieselben herbeigeführt sind, bei allen die gleiche sein [1]).

Zweite Preis-Aufgabe,

betreffend eine Methode zur Umwandlung von Rhodanverbindungen in Cyanverbindungen.

Die silberne Denkmünze, oder deren Werth, und ausserdem Eintausend Mark für Auffindung einer technisch durchführbaren, möglichst einfachen Methode, aus dem Rhodanammonium mittelst Kaliverbindungen Cyankalium, sowie Cyaneisenkalium zu gewinnen.

Honorar-Ausschreibung.

Fünfzehnhundert Mark für eine Arbeit, durch welche die Möglichkeit nachgewiesen wird, die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers vermittelst eines technisch ausführbaren Verfahrens in solche Kohlenwasserstoffe überzuführen, welche als Grundlage der Anilin- und Alizarinfarbenfabrication dienen.

[1]) Der Director der Gewerbe-Akademie hat das mechanische Laboratorium dieser Anstalt für diese Versuche zur Disposition gestellt.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Februar.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 26. Februar 1877.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Nach Genehmigung des Protocolls begrüsst der Vorsitzende Herrn Dr. Aug. Drevermann aus Hoerde als Gast und zeigt dann das „Tableau circulaire des reactions chimiques" von Herrn Denis Monnier in Genf, dessen Einrichtung er erklärt.

Herr Tiemann macht darauf aufmerksam, dass das neue Statut das Wahlgeschäft verzögere und deshalb nicht selten Anfragen an das Secretariat einliefen, welche mit Unrecht voraussetzen, es seien in der Aufnahme neu vorgeschlagener Mitglieder Unregelmässigkeiten eingetreten.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Julius Gossmann, Charlotten-Str. 77, Berlin,
Dr. James Moser, Unter den Linden 34, III, Berlin,
Walter Wolf, Univ.-Laborat., Georgen-Str. 35, Berlin,
Dr. Oscar Lieven, Cementfabrik Kunda zu Wesenberg in Estland,
Dr. W. Eugling, Dirigent der agriculturchemischen Versuchsstation zu Tisis bei Feldkirch,
Eugen Werner, Univ.-Labor., Odessa,
Dr. H. Traun, Marienthal, Wandsbeck (Holstein),
G. W. Dornemann, 140 Rue Nationale, Lille,
Hugo Kupferberg, Assistent am Univ.-Laborat., Leipzig,
Gottfried Schärtlin, Bernouillianum, Basel,
Dr. Michele Fileti, Vice-direttore del laboratorio chimico dell' Università, Rom,
Alfred Polis, 19 Grossmandelgasse, Heidelberg,
Dr. Paget Higgs, Woolwich, England,
Thomas Royle, Alizarine-works, Greenford Green, Harrow Middlesex,
Hermann Voochees, Rennselaer-Polytechnic, Irvy, New-York.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern vorgeschlagen werden die Herren:

Ludwig Schreiner, Georgen-Strasse 35, Berlin (durch W. Siepermann und F. Tiemann),
Friedrich von Heyden, Fabrikbesitzer, Leipziger-Strasse Villa 6, Dresden (durch A. W. Hofmann und A. Oppenheim),

Dr. August Drevermann, Hoerde, Westfalen (durch A. W. Hofmann und C. Scheibler),

Johannes Kunz, Laboratorium der Academie, } Neuchâtel, Schweiz (durch O. Billeter

Georg Laquai, 4 Cité de l'Ouest, } und C. Hoggenberg),

Max Petalozzi, Laboratoire de la faculté des sciences, Lyon (durch E. Nölting und O. Witt),

And. Lipp, Assistent,
Dr. A. v. Planta-Reichenau,
Dr. Paul Tatarinoff,
Victor Kodolányi,
Conrad Bötsch,
Hermann Marx,
Wilhelm Merz,
} Chemiches Laboratorium des Polytechnicum, München (durch E. Erlenmeyer und W. Miller.)

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Lothar Meyer. Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik. 2. Hälfte. 3. Aufl. Breslau 1877. (Vom Verf.).
H. v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. II. Bd. 9. Lieferung. Braunschweig 1877. (Vom Herausg.).
Rich. Schultz. Ueber drei Dichlorbenzoesäuren und einige Derivate des Trichlortoluols. Inaug.-Dissert. Tübingen 1877. (Vom Verf.).
Tjaden Modderman. Bedenkingen tegen de Valentie-Leer. (Sep.-Abdr. v. Verf.)
Tableau circulaire pour l'Analyse chimique. Von Hrn. Denis Monnier, Genf.
Der Naturforscher No. 6, 7, 8.

Im Austausch:

Archiv der Pharmacie, VII. Bd., 1. Heft, Januar.
Centralblatt für Agriculturchemie, 2. Heft, Febr.
Chemisches Centralblatt No. 7, 8.
Deutsche Industriezeitung No. 7, 8.
Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern, No. 906—922.
Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. 1877, No. 1, 2.
American Chemist, vol. VII, No. 5.
Bulletin de l'Académie Royale de Belgique, No. 12.
Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg, t. XXII, No. 4, t. XXIII, No. 1.
Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 4.
Bulletin de la Société industrielle de Rouen, No. 6, Nov. et Dec.
Revue scientifique, No. 34, 35.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 223, Heft 3.

Der Schriftführer: A. Oppenheim.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

83. Victor Meyer: Zur Kenntniss der Ammonium-Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Abhandlung von Ladenburg und Struve[1]) „Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs“ giebt mir Anlass zu folgenden Bemerkungen:

1) Als ich, gemeinschaftlich mit Lecco, zur Beleuchtung der Constitution des Salmiaks, den Weg einschlug, gleich zusammengesetzte, aber auf verschiedene Art dargestellte Substitutionsprodukte desselben (wir wählten Dimethyl-Diäthylammoniumchlorid) auf ihre Identität oder Isomerie zu prüfen, behielt ich mir ausdrücklich „die fernere Ausarbeitung des von uns in Angriff genommenen Themas vor.“ [2]) Demgemäss veröffentlichten wir zunächst eine zweite Mittheilung in diesen Berichten[3]) sowie eine ausführlichere Abhandlung in Liebig's Annalen.[4]) Selbstverständlich glaubte ich mir das Recht gewahrt, diese, naturgemäss unter Anwendung der beiden einfachsten Alkoholradicale begonnene Arbeit durch Einführung complicirterer zu vervollständigen. Ob nun Ladenburg und Struve berechtigt sind, diese Fortsetzung meiner Arbeit zu übernehmen, mit der unwesentlichen Modification, dass sie nicht, wie ich, Aethyl und Methyl, sondern Aethyl und Benzyl wählen, und ohne eine Anfrage, ob ich auf mein Vorrecht verzichte, an mich zu richten, bleibe unerörtert.

2) Ladenburg und Struve sprechen sich an mehreren Stellen ihrer Abhandlung dahin aus, dass sie die von Lecco und mir „angegebenen Thatsachen“ [5]) einer Prüfung durch sie für bedürftig halten. — Man wird gewiss einem jeden Forscher dankbar sein, welcher die Versuche Anderer wiederholt, sie bestätigt oder widerlegt; allein die einer jeden, selbst der bescheidensten Leistung eines Fachgenossen gebührende Achtung verbietet es, Zweifel an der Glaubwürdigkeit derselben zu erregen, bevor man diese Wiederholung durchgeführt hat und daher in der Lage ist, zur weiteren Beurtheilung der Genauigkeit jener Arbeit etwas beizutragen.

---

[1]) Diese Berichte X, 43.

[2]) Ibid. VIII, 242.

[3]) Ibid. VIII, 936.

[4]) Bd. 180, p. 173. Das diese Abhandlung enthaltende Heft wurde am 18. Februar 1876 ausgegeben; Ladenburg und Struve's Abhandlung erschien am 29. Jan. 1877 also weniger als ein Jahr nach dem Erscheinen unserer zuletzt veröffentlichten Mittheilung. An eine Verjährung kann demnach nicht gedacht werden.

[5]) Dieselben haben bekanntlich durch Lossen, der meinen theoretischen Darlegungen nicht beistimmt, eingehende Bestätigung erfahren. (Liebig's Ann. 181, 364).

3) Ladenburg und Struve fügen ihren Darlegungen die Bemerkung an, es sei durch ihre Versuche „folglich die Unrichtigkeit der von Meyer und Lecco gezogenen Schlüsse dargethan.“ Ich kann ihnen einen ähnlichen Vorwurf nicht machen. Sie haben aus ihren Beobachtungen die richtigen Schlüsse gezogen; nur diese ihre Beobachtungen sind unrichtig. Letzteres nachzuweisen ist Zweck der folgenden Mittheilungen, in welchen keinerlei theoretische Fragen berührt werden sollen.

Während Lecco und ich (l. c.) gefunden hatten, dass zwischen den Verbindungen

$$N(CH_3)_2\,C_2H_5 + C_2H_5\,Cl \text{ und } N(C_2H_5)_2\,CH_3 + CH_3\,Cl$$

in Bezug auf Eigenschaften, Reactionen und Derivate sich kein Unterschied zeigt, geben Ladenburg und Struve an, die Salze:

$$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J \text{ und } N(C_2H_5)_2\,C_7H_7 + C_2H_5J$$

seien isomer und nicht identisch. Dieselben zeigten zwar „im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit.“ So fallen z. B. der Schmelzpunkt und das „charakteristische Aussehen“ bei den Perjodiden zusammen, auch die Picrate gleichen einander etc. Dagegen zeigte sich ein „prägnanter Unterschied“ im Verhalten der Jodide selbst. Während nämlich die aus Triäthylamin dargestellte Verbindung:

$$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$$

beim Verdampfen im Wasserbade oder der Destillation mit Jodwasserstoffsäure sich in Jodbenzyl und jodwasserstoffsaures Triäthylamin spalten soll, kann die Verbindung:

$$N(C_7H_7)(C_2H_5)_2 + C_2H_5J$$

der gleichen Behandlung unterworfen werden, ohne dass eine derartige Zersetzung sich zeigt. Auf diese Beobachtung sind die weittragenden Schlüsse der Verfasser begründet.

Ich habe gefunden, dass dieser „prägnante Unterschied“ in Wirklichkeit nicht existirt.

Darstellung der Verbindung $N(C_7H_7)(C_2H_5)_2 + C_2H_5J$.

Um das Jodäthylat des Benzyldiäthylamins zu gewinnen, ging ich von dieser tertiären Base aus. Man erhält dieselbe mit der grössten Leichtigkeit, indem man gleiche Mol. reinen Diäthylamins und reinen Chlorbenzyls kurze Zeit im Wasserbade im geschlossenen Rohr digerirt. Der erstarrte Röhreninhalt wird zur Entfernung von Spuren Chlorbenzyls in wässeriger Schwefelsäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Die, nach Verjagung des Aetherresiduums, mittelst Natron abgeschiedene, noch etwas Diäthylamin enthaltende Base wird über Natronstücken getrocknet und rectificirt. Dieselbe bildet ein farbloses, wasserhelles Oel vom S. P. 211—212 ° C. (corr.) [Ladenburg und

Struve haben die gleiche Base neben anderen Producten durch Einwirkung von Jodäthyl auf Benzylamin gewonnen.] Die Base verbindet sich leicht mit Jodäthyl, wenn sie mit der äquivalenten Menge des letzteren im geschlossenen Rohr im Wasserbade digerirt wird. Der erstarrte Röhreninhalt wird in Wasser gelöst und zur Entfernung von kleinen Mengen öliger Jodüre wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung hinterlässt beim Eindampfen im Wasserbade die Verbindung

$$N(C_7H_7)(C_2H_5)_2 + C_2H_5J$$

in Gestalt farbloser, durchsichtiger, harter Krystalle, von aussergewöhnlicher Schönheit und Grösse, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Analyse gab:

	Berechnet.	Gefunden.
J	39.81	39.96.

Die concentrirte wässerige Lösung der Substanz lässt sich mit wässeriger Jodwasserstoffsäure destilliren, ohne dass Spuren von Jodbenzyl entstehen. Erhitzt man, nach dem Abdestilliren der Jodwasserstoffsäure weiter, so tritt sogleich der zu Thränen reizende Geruch des Jodbenzyls auf, und es destilliren Oeltropfen. Beim Eindampfen mit wässeriger Jodwasserstoffsäure im Wasserbade bildet sich keine Spur Jodbenzyl, dagegen bewirkt durch Oxydation der Jodwasserstoffsäure an der Luft gebildetes Jod die Entstehung eines prächtigen, braunvioletten Perjodids. Bei der trockenen Destillation entwickeln die Krystalle von $N(C_7H_7)(C_2H_5) + C_2H_5J$ den überwältigenden, die Schleimhäute furchtbar angreifenden Geruch des Jodbenzyls. — Abgesehen von der letztgenannten Beobachtung, welche Ladenburg und Struve nicht erwähnen, besteht, wie man sieht, vollkommene Uebereinstimmung zwischen den von ihnen und von mir über diese Verbindung gemachten Beobachtungen.

Darstellung der Verbindung $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$.

Triäthylamin und Jodbenzyl[1]) geben, bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, sogleich eine krystallinische Verbindung. Zur Vollendung der Reaction wurde kurze Zeit im geschlossenen Rohr in einem lauwarmen Wasserbade erwärmt. Die im Rohr enthaltene weisse Krystallmasse löste ich in Wasser und schüttelte sie, um darin gelöste Oele zu entfernen, mehrmals mit Aether aus. Die wässerige Lösung wurde im Wasserbade verdampft. Nicht die geringste Spur von Jodbenzyl bildete sich, auch war keinerlei Zersetzung zu bemerken. Es hinterblieb ein weisses Salz, das aus Wasser in prachtvollen, dicken, durchsichtigen Krystallen anschoss; diese zeigten im Ansehen keinerlei Unterschied gegenüber dem im vorigen Abschnitte beschriebenen. Bei

[1]) Dasselbe war aus Chlorbenzyl mittelst Jodkalium bereitet.

der trockenen Destillation entwickelten sie ebenfalls reichlich Jodbenzyl. Die Analyse der Verbindung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
J	39.81	39.53.

Dies Salz, mit wässeriger Jodwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockene verdampft, erzeugt keine Spur von Jodbenzyl; es findet dagegen ebenfalls die Abscheidung des erwähnten Perjodides statt. Wird die concentrirte wässerige Lösung des Salzes $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ mit wässeriger Jodwasserstoffsäure über freiem Feuer destillirt, so wird ebenfalls nicht die geringste Spur von Jodbenzyl noch irgend eines anderen öligen Destillates erhalten. Diesen Versuch wiederholte ich sehr oft, sowohl mit verdünnterer als concentrirterer Säure, mit einem geringeren oder grösseren Ueberschuss derselben. Das Resultat blieb dasselbe. Sobald die Säure abdestillirt war und der Rückstand überhitzt ward, destillirte sofort ein Oel von dem furchtbaren Geruch des Jodbenzyls. Genau das gleiche Verhalten zeigt, wie erwähnt, auch das im vorigen Abschnitte beschriebene Jodid.

Der von Ladenburg und Struve beobachtete Unterschied im Verhalten der Salze:

$$N(C_7H_7)(C_2H_5)_2 + C_2H_5J \quad \text{und} \quad N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$$

zeigte sich also nicht.

Allein die Angabe von Ladenburg und Struve war hierdurch noch nicht widerlegt. Die Autoren haben nämlich zur Bereitung der Verbindung

$$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$$

nicht den von mir befolgten Weg der directen Verbindung von Triäthylamin und Jodbenzyl gewählt, sondern sie haben zu diesem Zwecke einen indirecten Weg eingeschlagen. Sie bereiteten zunächst aus Triäthylamin und Chlorbenzyl die Verbindung

$$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7Cl,$$

verwandelten diese mittelst Silberoxyd in freie Ammoniumbase und neutralisirten letztere mit Jodwasserstoffsäure. Auf das so erhaltene Salz bezieht sich ihre Angabe vom Zerfallen in Jodbenzyl und Triäthylamin beim Eindampfen oder Destilliren mit Jodwasserstoff. Es war daher meine Aufgabe, auch nach diesem Verfahren das Salz darzustellen und auf sein Verhalten zu prüfen.

Aequivalente Mengen von Triäthylamin und Chlorbenzyl (beide Präparate waren aufs sorgfältigste rectificirt) wurden im geschlossenen Rohr 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt bildete eine weisse, compacte Krystallmasse; beim Lösen in Wasser hinterliess diese eine nicht unbeträchtliche Menge eines Oels, das sich als ein Gemisch der noch unverbundenen Componenten erwies. Das

Oel ward abgehoben und die wässrige Salzlösung zur Entfernung von Spuren desselben mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers ward sie mit einem Ueberschuss aufgeschlämmten frisch gefällten, durch Decantation ausgewaschenen Silberoxyds geschüttelt, von Chlorsilber und Silberoxyd abfiltrirt und die stark alkalische Lauge mit reiner, farbloser Jodwasserstoffsäure genau neutralisirt. (Gebräunte Jodwasserstoffsäure fällt sogleich Perjodid). Die Flüssigkeit, von einer sehr geringen, schwer filtrirbaren gelben Fällung abfiltrirt und im Wasserbade eingedampft zeigte keinerlei Zersetzung und hinterliess wiederum die prächtigen, wasserhellen Krystalle des Benzyltriäthylammoniumjodürs. Das Verhalten dieses Körpers war genau das schon oben beschriebene. Beim Eindampfen seiner concentrirten Lösung mit überschüssigem Jodwasserstoff, bei der Destillation derselben mit wässriger Jodwasserstoffsäure, gleichviel ob dieselbe von grösserer oder geringerer Concentration (bis zur gesättigten), ob sie in grösserem oder geringerem Ueberschuss angewandt ward, trat auch nicht die geringste Spur von Jodbenzyl noch irgend welches riechenden oder öligen Körpers auf.

Wie erwähnt, waren bei diesem Versuche Triäthylamin und Chlorbenzyl nur 2 Stunden erhitzt worden und war dabei noch ein nicht unerheblicher Theil der beiden Körper unverbunden geblieben. Ich wiederholte deshalb den Versuch nochmals mit der Modification, dass äquivalente Mengen beider Substanzen während 80 Stunden im geschlossenen Rohr im kochenden Wasserbade digerirt wurden. Auch jetzt noch blieb beim Lösen der erhaltenen weissen, compacten Krystallmasse in Wasser ein allerdings geringer öliger Rückstand, welcher wie oben entfernt wurde. Der Erfolg des Versuchs war absolut der gleiche. Das mittelst Silberoxyd und Jodwasserstoff bereitete, im Wasserbade eingedampfte Jodid, welches, da für den Versuch eine ziemlich grosse Menge Material verwandt worden war, in wasserhellen Krystallen von ganz besonderer Grösse und Schönheit erhalten ward, zeigte beim Eindampfen und bei der Destillation mit Jodwasserstoff genau das gleiche Verhalten. Die Analyse dieses Salzes ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
J	39.81	39.57

Wie schon bemerkt, beabsichtige ich in dieser Abhandlung keinerlei theoretische Fragen zu berühren; auch die Frage nach der Identität oder Isomerie der Salze

$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ und $N(C_7H_7)(C_2H_5)_2 + C_2H_5J$

(zwischen denen allerdings ein Unterschied sich bisher absolut nicht gezeigt hat) soll in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt werden; zu ihrer Entscheidung ist jedenfalls, wenn man vorgefasste Meinungen beiseit lässt, eine eingehende Untersuchung erforderlich. Diese Mittheilung soll nur constatiren, dass, wie das Gesagte unzweifelhaft zeigt,

Ladenburg's und Struve's Beobachtung von dem verschiedenen Verhalten dieser Salze gegen Jodwasserstoff vollständig irrthümlich ist.

Wie ist nun der unbegreiflich erscheinende Irrthum Ladenburg's und Struve's zu erklären? Diese Frage kann offenbar nur von ihnen selbst bestimmt beantwortet werden, während Andere sich darauf beschränken müssen, Vermuthungen auszusprechen. Die folgenden Bemerkungen mögen nur als solche gelten:

Wäre die Annahme gestattet, dass Ladenburg und Struve bei der Untersuchung des Salzes

$$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$$

dasselbe nicht rein in Händen gehabt hätten, sondern dass demselben erhebliche Mengen höher benzylirter Salze (wie z. B. $N(C_7H_7)_2(C_2H_5)_2J$ u. s. w.) beigemengt gewesen seien, so wären ihre Beobachtungen wenigstens theilweise erklärlich. Ich habe nämlich gefunden, dass die Verbindung

$$N(C_7H_7)_2(C_2H_5)_2J$$

welche man sehr leicht durch Digeriren von Benzyldiäthylamin mit Jodbenzyl bei Zimmertemperatur oder rascher im Wasserbade erhält[1]), wenn man sie, mit ziemlich concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure übergossen, der Destillation unterwirft, ein Destillat liefert, das den Geruch und die furchtbar zu Thränen reizende Wirkung des Jodbenzyls besitzt. Dies Ammoniumjodid könnte unter Umständen in dem Versuche Ladenburg's und Struve's wohl entstanden sein. Hätten dieselben z. B. mit einem Triäthylamin gearbeitet, welches mit niederer äthylirten Ammoniaken vermengt war, so wäre die Bildung höher benzylirter Salze die nothwendige Folge gewesen. Aber auch wenn sie reines Triäthylamin verwandt haben, wäre die Bildung derartiger Körper wenigstens denkbar. Ladenburg und Struve geben nämlich nicht an, ob sie Triäthylamin mit der äquivalenten Menge oder vielleicht mit einem Ueberschuss von Chlorbenzyl erhitzt haben. Sollte letzteres der Fall gewesen sein, so könnte man sich vorstellen, dass ein Theil des gebildeten Triäthylbenzylammoniumchlorids unter dem Einfluss des überschüssigen Chlorbenzyls nach der Gleichung zersetzt wäre:

$$N(C_7H_7)(C_2H_5)_3Cl + C_7H_7Cl = C_2H_5Cl + N(C_7H_7)_2(C_2H_5)_2Cl$$

und dass auf diese oder ähnliche Art höher benzylirte Produkte ihre Entstehung fanden.

---

[1]) Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus siedendem, in prachtvoll diamantglänzenden, blendend weissen Spiessen. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
J	33.33	33.16.

Es bliebe endlich die, allerdings kaum annehmbare Vermuthung, dass Ladenburg und Struve es versäumt hätten, das Reactionsprodukt (durch Schütteln mit Aether) von Chlorbenzyl zu befreien, und daher bei der Destillation mit H J Jodbenzyl erhalten haben.

Ob nun durch diese Umstände, oder aber durch andere Ursachen die Beobachtungen Ladenburg's und Struve's sich erklären, darüber werden vielleicht die genannten Autoren selbst Aufklärung geben[1]).

Zürich, Februar 1877.

---

84. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ersetzung von Br und SO_3H durch H in den Sulfobenzolsäuren.

Die bisher im hiesigen Laboratorium über die Gruppe der Sulfobenzolsäuren ausgeführten Untersuchungen hatten das gemeinsam, dass von den niedriger zu den höher substituirten Verbindungen aufgestiegen wurde. Mit Entdeckung der drei Nitrosulfobenzolsäuren war der Ausgangspunkt gegeben. Durch Ueberführung derselben in die Amidosulfobenzolsäuren und Austausch der Gruppe NH_2 gegen Br mit Hülfe der Diazoverbindungen gelangte man zu drei Bromsulfobenzolsäuren, welche dann wieder durch Nitrirung, Amidirung, Diazotirung und Bromirung zu höher bromirten Sulfobenzolsäuren führten. Mit dieser Methode, welche gestattet, schliesslich alle Atome Wasserstoff durch Brom zu ersetzen, wurde eine andere combinirt, nämlich directe Behandlung der Amidosulfobenzolsäuren mit Brom und zuletzt auch die noch von Nölting angegebene, die in Zersetzung der Silbersalze der Bromsulfobenzolsäuren mit Brom besteht.

Für die Ermittelung der Structur war es von grösster Bedeutung, dass die Structur der drei Monobromsulfobenzolsäuren sehr bald er-

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei mir eine thatsächliche Bemerkung betreffend Lecco's und meiner Arbeit über Dimethyldiäthylammoniumverbindungen gestattet: Lossen bemerkt gelegentlich seiner Arbeit „über Ammoniumverbindungen" (Liebig's Annalen 181, 374) die Genauigkeit in der Bestimmung des Schmelzpunktes beim Dimethyldiäthylammoniumpicrat (ich fand denselben scharf bei 285° C., Lossen bei 285—287° C.) leide darunter, dass das Salz schon unter dem Schmelzpunkt schwarz werde. Dies fand ich wohl bei den durch directe Fällung erhaltenen, nicht aber bei den umkrystallisirten Salzen. Die so gereinigten Präparate bilden lange, diamantglänzende Prismen, welche bis zum Moment des Schmelzens vollkommen unverändert bleiben, sich dann ganz plötzlich verflüssigen und deren Zersetzung erst nach dem Schmelzen erfolgt. Ich fand daher den Schmelzpunkt äusserst genau bestimmbar. Dass das Salz, wie Lossen angiebt, bei einige Zeit andauerndem Erhitzen auf unter dem Schmelzpunkt liegende Temperaturen zersetzt werden kann, will ich durchaus nicht bestreiten, obwohl ich es nicht beobachtet habe. Die Genauigkeit der Bestimmung beeinflusst dies indessen nicht.

kannt wurde und dass durch Ueberführung des Paradibrombenzols und des symmetrischen Tribrombenzols in Sulfosäuren Verbindungen gewonnen wurden, die nur eine Deutung zulassen. Auch das Auftreten des symmetrischen Tribromanilins bei mehreren Reactionen konnte zur Feststellung der Structur einiger Säuren benutzt werden.

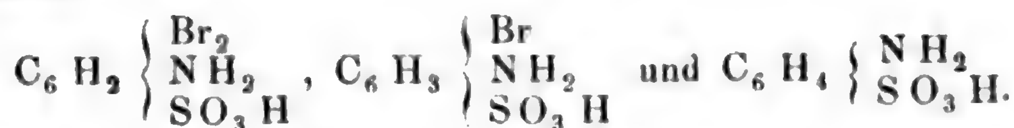
Zur Controlle der aufgestellten rationellen Formeln bemühte ich mich schon seit längerer Zeit, Reactionen aufzufinden, welche gestatteten, die höher substituirten Verbindungen wieder zu einfacheren abzubauen, an Stelle von Br und SO_3H in den Benzolkern wieder H einzuführen. Für NH_2 und damit auch für NO_2 ist diese Aufgabe durch die bekannte ausgezeichnete Methode von Griess bereits vollständig gelöst. Auch vom Br ist bekannt, dass es sich in vielen Fällen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor durch H substituiren lässt, aber es werden dadurch sogleich sämmtliche Atome Brom herausgenommen, während eine successive Ersetzung für den beabsichtigten Zweck weit erspriesslicher wäre. Eine Reaction endlich, welche für SO_3H dasselbe leistete, war noch unbekannt und doch würden ihre Resultate die Sulfobenzolsäuren gerade mit den bestgekannten Benzolverbindungen, den Brombenzolen, Bromnitrobenzolen und Bromanilinen in einfache Beziehungen bringen.

Ohne schon auf die Details der Untersuchungen einzugehen, will ich jetzt nur kurz die Wege andeuten, auf welchen das erstrebte Ziel erreicht worden ist.

rsetzung des Br durch H. Die gebromten Amidosulfobenzolsäuren werden durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Amidosulfobenzolsäuren verwandelt. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass ein Atom Br nach dem andern herausgenommen wird, die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure ist jedoch so energisch, dass es bei den schon untersuchten Verbindungen nicht gelungen ist, Produkte der partiellen Reduction zu isoliren. Die Bromwasserstoffsäure steht an Reductionsfähigkeit der Jodwasserstoffsäure wenig nach, sie ist für die beabsichtigte Reaction auch nicht geeignet. Dagegen liefert concentrirte Chlorwasserstoffsäure gute Resultate. Es wurden z. B. erhalten durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen auf 140° bis 160° mit dieser Säure und amorphem Phosphor aus

$$C_6H\left\{\begin{matrix}Br_3\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$$

die Säuren



$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_2\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right., \quad C_6H_3\left\{\begin{matrix}Br\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H.\end{matrix}\right.$$

Ersetzung von SO_3H durch H. Bei den meisten substituirten Sulfobenzolsäuren tritt diese Reaction beim Erhitzen mit con-

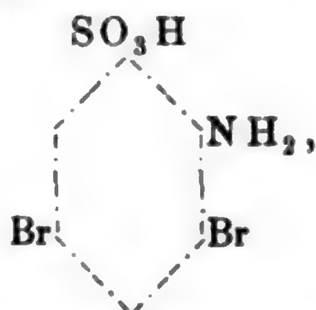
centrirter Chlorwasserstoffsäure ein. Die gebromten Sulfobenzolsäuren werden in Brombenzole, die gebromten Nitrosulfobenzolsäuren in Nitrobenzole und die gebromten Amidosulfobenzolsäuren in gebromte Aniline übergeführt. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Metamorphose vor sich geht, ist bei den einzelnen Säuren sehr verschieden. Bei einigen ist nur kurzes Erbitzen auf 140° — 150° erforderlich, andere müssen 5 — 6 Std. auf 200° erhitzt werden und noch andere widerstehen der Zersetzung, wenn auch die Temperatur auf 250° gesteigert wird. Im Allgemeinen scheinen die am höchsten substituirten Sulfobenzolsäuren die zersetzbarsten zu sein. — Ganz einheitlich sind die entstehenden Verbindungen nicht; sie müssen durch Destillation und Krystallisation noch gereinigt werden. Dieses macht sich besonders bei Zersetzung der gebromten Nitrosulfobenzolsäuren bemerklich, worauf auch schon das Auftreten gelber Dämpfe in den erhitzten Röhren deutet.

Die Gruppe SO_3H wird auch bei Behandlung der Sulfobenzolsäuren mit Salpetersäure durch NO_2 ersetzt. Einige derselben liefern nach dem Kochen mit Salpetersäure einen bedeutenden, in Wasser unlöslichen Rückstand, der zum Theil aus einem Nitrobrombenzol, in welchem NO_2 die früher von SO_3H besetzte Stelle einnimmt, zum Theil aus mehrfach nitrirten Brombenzolen besteht.

Ueber Orthosulfobenzolsäuren. Die Sulfobenzolsäuren, in welchen NH_2, Br u. s. w. die Orthostelle einnehmen, lassen sich weit schwieriger in zur Untersuchung ausreichender Menge erhalten, als die Meta- und Parasäuren, und daher litten die Angaben über jene Verbindungen an Unvollständigkeit. Hr. Bahlmann hat sich der zeitraubenden Arbeit unterzogen, die Orthoamidosulfobenzolsäure, und von ihr ausgehend auch die übrigen Orthoverbindungen, in grösserer Quantität darzustellen.

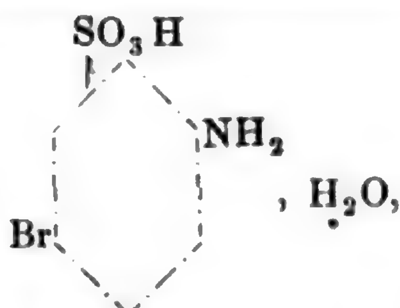
Die Reinigung der Orthoamidosulfobenzolsäure betreffend mag noch bemerkt werden, dass die Mutterlaugen des metanitrosulfobenzolsauren Calciums nach der Amidirung ein Gemenge der drei isomeren Säuren liefern, aus welchem die in feinen Nadeln krystallisirende Metasäure durch Abschlämmen mit kaltem Wasser entfernt wird, die in soliden Krystallen anschiessenden Para- und Orthosäure aber in der Weise getrennt werden, dass man auf 100° erwärmt und die dann entwässerte und zu Pulver zerfallene Parasäure absiebt. Die auf dem Siebe zurückbleibende Orthosäure ist nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein.

Die Orthoamidosulfobenzolsäure giebt auf Zusatz von Brom die Dibromamidosulfobenzolsäure [1])



daneben in geringer Menge, namentlich wenn nicht mehr als 1 Molekül, und zwar sehr langsam unter Abkühlung zugefügt wird, eine Monobromamidosulfobenzolsäure. [2]) Durch wiederholtes Umkrystallisiren der Bariumsalze, von welchen das in kleinen Blättchen anschiessende monobromamidosulfobenzolsaure Barium das leichter lösliche ist, werden die Säuren geschieden.

Die Monobromamidosulfobenzolsäure,



krystallisirt in weissen, seideglänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. — Zur Erforschung der Structur wurde sie in die Diazoverbindung und diese mit Bromwasserstoffsäure in eine Dibromsulfobenzolsäure verwandelt. Es resultirte Paradibromsulfobenzolsäure, leicht erkenntlich an dem bei 71° schmelzenden, sehr gut krystallisirenden Chlorür. Damit ist der Beweis für die Richtigkeit der oben gegebenen Structur geliefert.

Diese Bromamidosulfobenzolsäure ist identisch mit der von Thomas [3]) aus der Metabromsulfobenzolsäure dargestellten.

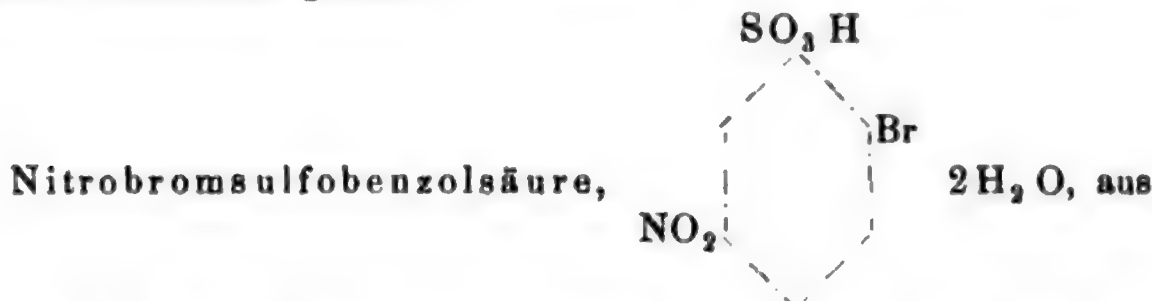
Die Orthobromsulfobenzolsäure, aus der Diazoverbindung der Orthoamidosulfobenzolsäure mit Bromwasserstoffsäure dargestellt, muss, um sie vollkommen rein zu erhalten, aus dem gut krystallisirenden Chlorür abgeschieden werden. Letzteres ist nicht ölförmig, wie früher [4]) angegeben wurde, sondern bildet bei 51° schmelzende Prismen. [5])

---

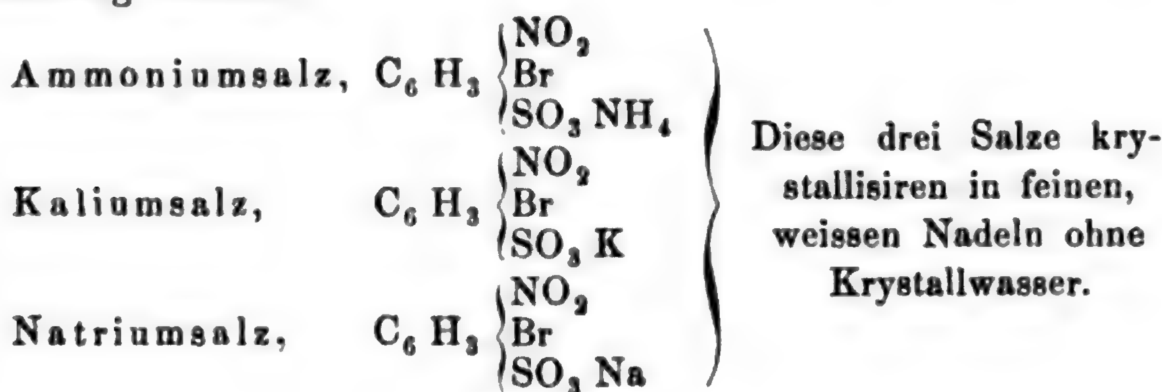
1) Diese Berichte VIII, 1429.
2) Ann. d. Chemie 181, 195.
3) Diese Berichte IX, 1866.
4) Diese Berichte VIII, 458.
5) Ann. d. Chemie 181, 203. An diesem Orte ist die Untersuchung über die Orthobromsulfobenzolsäure schon zum Theil veröffentlicht.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen aus der Bromsulfobenzolsäure zwei Nitrobromsulfobenzolsäuren, die eine jedoch nur in sehr geringer Menge. Sie werden weder durch Umkrystallisiren ihrer Bariumsalze, von welchen das eine in Nadeln, das andere in Blättchen anschiesst, getrennt.

Nitrobromsulfobenzolsäure,



$2 H_2 O$, aus dem nadelförmigen Bariumsalze abgeschieden, bildet leicht lösliche, grosse, flache Säulen, die bei 130—135° das Krystallwasser unter Schmelzung verlieren.



Ammoniumsalz, $C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ SO_3 NH_4 \end{cases}$

Kaliumsalz, $C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ SO_3 K \end{cases}$

Natriumsalz, $C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ SO_3 Na \end{cases}$

Diese drei Salze krystallisiren in feinen, weissen Nadeln ohne Krystallwasser.

Bariumsalz, $\left[C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{cases}\right]_2$ Ba, $5 H_2 O$. Schwer lösliche Nadeln.

Calciumsalz, $\left[C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{cases}\right]_2$ Ca, $4 H_2 O$. Leicht lösliche Nadeln.

Zinksalz, $\left[C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{cases}\right]_2$ Zn, $7 H_2 O$. Leicht lösliche, durchsichtige Säulen.

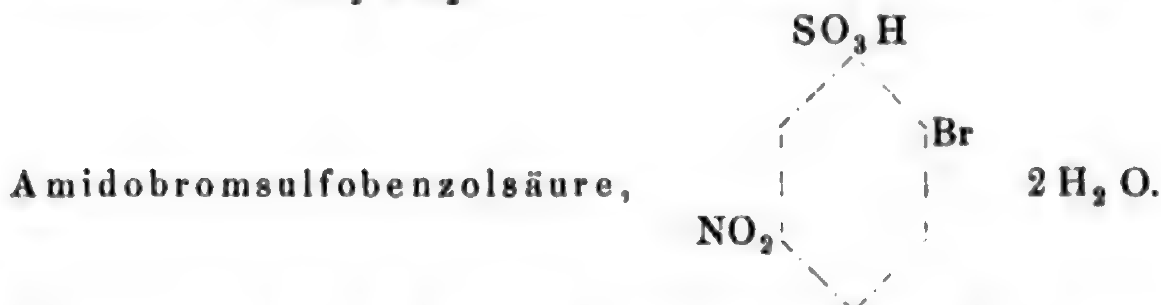
Bleisalz, $\left[C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{cases}\right]_2$ Pb, $5 H_2 O$. Leicht lösliche Nadeln.

Silbersalz, $C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ SO_3 Ag \end{cases}$ (wasserfrei). Ziemlich schwer lösliche, gelbliche Nadeln.

Chlorür, $C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ SO_2 Cl \end{cases}$. Grosse rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 92°.

Amid, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Br\\SO_2NH_2\end{cases}$. Glänzende Nadeln. Schmelzp. 205°.

Amidobromsulfobenzolsäure,



$2H_2O$.

Die Nitrosäure wird mit Zinn und Salzäure reducirt. Gut ausgebildete, leicht verwitternde Rhomboëder oder feine Nadeln ohne Krystallwasser. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Das Barium-, Blei- und Silbersalz dieser Säure sind leicht löslich in Wasser und ihre Lösungen färben sich beim Abdampfen roth.

Beim Erhitzen dieser Amidosäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht die Metamidosulfobenzolsäure, und bei Behandlung ihrer Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure die Paradibromsulfobenzolsäure, woraus sich die angenommene Structur der Nitrobromsulfobenzolsäure ergiebt.

Von der zweiten Nitrobromsulfobenzolsäure, welche aus dem in Blättchen krystallisirenden Bariumsalz abgeschieden wird, wurde zu wenig erhalten, um ihre Structur ermitteln zu können. — Ihr Bariumsalz ist wasserfrei, ihr Chlorür schmilzt bei 97° und ihr Amid bei 215°.

Die aus dieser Säure dargestellte Amidobromsulfobenzolsäure krystallisirt in gut ausgebildeten, in kaltem Wasser schwer löslichen Säulen.

Nach der bei der Orthobromsulfobenzolsäure gemachten Erfahrung, dass das Chlorür nicht ölförmig ist, sondern gut krystallisirt, lag es nahe, das Chlorür der Orthochlorsulfobenzolsäure, welches nach einer früher gemachten Angabe[1]) auch ölförmig sein sollte, nochmals zu untersuchen. — Die Orthochlorsulfobenzolsäure, aus dem durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigten Amid dargestellt, lieferte wirklich ein in farblosen, bei 28°,5 schmelzenden Nadeln krystallisirendes Chlorür und dieses ein bei 188° schmelzendes Amid.

Es wurde auch noch die Orthojodsulfobenzolsäure aus der Diazoverbindung der Amidosäure mit Jodwasserstoffsäure dargestellt.

Kaliumsalz, $C_6H_4\begin{cases}J\\SO_3K\end{cases}$, H_2O. Gut ausgebildete, farblose Krystalle.

Bariumsalz, $\left[C_6H_4\begin{cases}J\\SO_3\end{cases}\right]_2Ba$ (wasserfrei). Weisse, ziemlich schwer lösliche Nadeln.

[1]) Ann. d. Chemie 180, 110.

Chlorür, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}J\\SO_2Cl\end{matrix}\right.$. Solide, wasserhelle Säulen. Schmelzpunkt 51°.

Amid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}J\\SO_2NH_2\end{matrix}\right.$. Weisse Blättchen. Schmelzp. 170°.

In folgender Tabelle sind die Schmelzpunkte der Chlorüre und Amide der Orthosulfobenzolsäuren zusammengestellt:

	Chlorür.	Amid.
Orthonitrosulfobenzolsäure	67°	183°
Orthochlorsulfobenzolsäure	28.5°	183°
Orthobromsulfobenzolsäure	51°	186°
Orthojodsulfobenzolsäure	51°	170°

Greifswald, den 18. Februar 1877.

---

85. Br. Radziszewski: Ueber einige phosphorescirende organische Körper.

(Eingegangen am 19. Februar; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

In meiner letzten Mittheilung habe ich bewiesen, dass das Leuchten des Lophins bedingt ist durch die gleichzeitige Einwirkung des Kalihydrats und Sauerstoffs. Um mehr Material zur Erklärung dieser Erscheinung zu verschaffen, machte ich mir zur Aufgabe, andere Körper, welche unter solchen Bedingungen leuchten, aufzusuchen. Und in der That giebt es solche unter schon bekannten Körpern eine ganz ansehnliche Menge. In meiner an die Pariser Akademie versendeten Notiz erwähnte ich: Paraaldehyd, $(C_2H_4O)_3$, Metaaldehyd, $(C_2H_4O)_n$, Aldehydammoniak, $C_2H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right.$, Furfurin, $C_{15}H_{12}O_3N_2$, Hydranisamid, $C_{24}H_{24}O_3N_2$, Anisidin, $C_{24}H_{24}O_3N_2$, Hydrocinnamid, $C_{27}H_{24}N_2$ und Hydrocuminamid, $C_{30}H_{36}N_2$. Alle Glieder dieser Reihe haben das Gemeinschaftliche, dass sie entweder polymerisirte Aldehyde sind oder aus Aldehyden durch Einwirkung von NH_3 entstehen. Die Erscheinung des Leuchtens lässt sich demnach auffassen als Oxydation der Aldehyde in alkoholischer Lösung. Es erhellt weiter daraus, dass es im Allgemeinen eine ganz erhebliche Menge leuchtender organischer Körper giebt. Es war für mich jedoch von Interesse, zu wissen, ob Formaldehyd und Glucose unter besagten Bedingungen auch leuchten. Die Resultate der in dieser Richtung ausgeführten Experimente bilden den Inhalt dieser Mittheilung. —

Formaldehyd stellte ich auf zweifache Weise dar: 1) nach der Methode von Mulder durch trockene Destillation des ameisensauren Kalks, wobei die sich entwickelnden Dämpfe in einem mit Alkohol gefüllten Liebig'schen Kugelapparat condensirt wurden, und 2) nach

der Methode von Heintz durch Einwirkung englischer Schwefelsäure auf diglycolsauren Kalk. Im ersteren Falle behandelte ich die Condensationsprodukte direct mit alkoholischer Kalilösung, im letzteren wurde zuerst das sogenannte Dioxymethylen rein erhalten und dann mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Jedesmal liess sich beim Erwärmen und Schütteln der Lösung eine ganz deutliche Phosphorescenz wahrnehmen; es muss jedoch bemerkt werden, dass reines Dioxymethylen, bei vor sich gehender Bräunung, viel heller und deutlicher leuchtet als das rohe Destillationsprodukt des ameisensauren Kalks. In beiden Fällen liess sich auch die Gegenwart des gebildeten ameisensauren Kalis leicht constatiren. Dieses Verhalten des Formaldehyds ist sehr beachtenswerth, weil, wie E. Duchemin[1]) in seiner Abhandlung über das Leuchten der *Noctiluca milicris* angiebt, diese Thierchen auf zarter Hand eine ähnliche Erscheinung wie die Brennesseln hervorbringen. Man könnte also vermuthen, dass diese Thierchen ebenso wie Ameisen, Bombyxarten und viele andere Thiere Ameisensäure ausscheiden. Der Unterschied würde jedoch darin bestehen, dass die Drüsen der *Noctiluca* nicht direct Ameisensäure ausscheiden, sondern vorerst Formaldehyd, der weiter durch den Sauerstoff der Luft zu Ameisensäure oxydirt wird, und dieser stetig vor sich gehende Oxydationsprocess würde sich als Leuchten documentiren. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass diese Hypothese, obgleich sehr wahrscheinlich, noch einer Bestätigung durch eigens dazu angestellte Experimente erheischt. Die Erforschung der Phosphorescens der Thiere und Pflanzen könnte gegenwärtig — da wir wissen, dass die Aldehyde leuchten — auf die Weise zu Stande gebracht werden, dass man die Zusammensetzung der gebildeten Säure ermittelt, woraus sich mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Schluss auf das Vorhandensein des entsprechenden Aldehyds oder einer aldehydbildenden Substanz ziehen lässt. Der directe Nachweis des Aldehyds wäre wegen der äusserst geringen Menge fast unmöglich.

Unter analogen Verhältnissen leuchtet auch Traubenzucker, nur ist das Licht ziemlich schwach. Es lässt sich am besten wahrnehmen beim Durchleiten eines Sauerstoffstroms durch eine heisse, alkoholische Lösung von Traubenzucker und Kalihydrat. Dieses Experiment ist ein weiterer Beweis der Aldehydnatur des Traubenzuckers.

Im Anschluss an die Erörterung in voriger Mittheilung muss ich hinzufügen, dass Neurin, erhalten nach der Methode von Würtz, in Kalilösung gar nicht leuchtet, was gegenwärtig leicht durch den Umstand erklärt werden kann, dass bei dieser Reaction Neurin gar keinen Aldehyd liefert.

Lemberg, Februar 1877.

---

[1]) Mondes (2) XXI, p. 630.

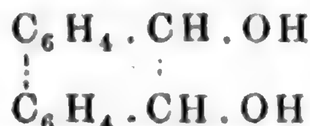
86. R. Anschütz und G. Schultz: Ueber Phenanthrenchinon.

(Zweite Abhandlung.[1])

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Im weiteren Verlauf unserer ausführlichen Untersuchung des Phenanthrenchinons haben wir zunächst das Verhalten desselben in alkoholischer Lösung zu Natriumamalgam studirt. Zwar hat es uns noch nicht gelingen wollen unter den von uns eingehaltenen Bedingungen den erwarteten secundären Alkohol.



$$\begin{array}{l} C_6H_4 . CH . OH \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ C_6H_4 . CH . OH \end{array}$$

zu erhalten, da die Zersetzung in anderer Richtung verlaufen ist, jedoch fühlen wir uns zu dieser Mittheilung veranlasst, weil das Phenanthren neuerdings auch von andern Seiten eine Bearbeitung erfährt und wir uns den Ausbau des von uns cultivirten Gebietes vorbehalten möchten.

Wird eine alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon mit Natriumamalgam (5 pCt. Na) versetzt, so nimmt dieselbe schon in der Kälte zuerst eine röthlich braune Färbung an und wird nach einiger Zeit farblos. Schneller erfolgt die Umwandlung beim Erwärmen. Wir fügten Wasser zu dem Reactionsprodukt, verjagten den Alkohol und schüttelten nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Verdunsten des Aethers ein Körper erhalten, welcher alle Eigenschaften der Diphensäure zeigte. Mit Acetylchlorid lieferte er nach einiger Zeit in der Kälte das bei 210—213° schmelzende Diphensäureanhydrid [2]) (vergl. die folgende Abhandlung).

Bestätigt wurde das Vorhandensein von Diphensäure durch eine Analyse:

0.1974 Grm. Subst. gaben 0.5006 CO_2 und 0.0797 H_2O,

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	69.46	69.16
Wasserstoff	4.13	4.48.

Wir hoffen den gesuchten Alkohol durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenanthrenchinon unter Ansäuern oder aus Phenanthrenbromiden mit Silbersalzen erhalten zu können.

Das oben erhaltene Resultat veranlasst uns das Verhalten des Phenanthrenchinons in alkoholischer Lösung gegen Alkalien zu studiren. Hayduck,[3]) von dem eine Angabe darüber vorliegt, hat hier-

[1]) Vergl. diese Berichte X, S. 21.

[2]) Dieser Körper scheint auch beim Erhitzen der Diphensäure für sich zu entstehen, wenigstens löst sich sublimirte oder destillirte Diphensäure nur theilweise in kalten kohlensauren Alkalien.

[3]) Ann. Chem. 167, S. 184.

bei nur braune, harzartige Produkte erhalten. Wir haben gefunden, dass das Phenanthrenchinon beim anhaltenden Kochen mit starker alkoholischer Kalilösung reichliche Mengen von Diphensäure liefert. Auf diese Weise konnten bei etwa achttäger Einwirkung aus 30 Grm. Chinon, 15 Grm. fast reiner Säure erhalten werden. Um die Säure aus dem braunschwarzen Reactionsprodukt zu gewinnen, hat man nur nöthig, unter Wasserzusatz den Alkohol zu verjagen, von dem ausgeschiedenen, braunen Pulver abzufiltriren, anzusäuern und den ausgefallenen Niederschlag aus viel heissem Wasser umzukrystallisiren. Die dabei entstandenen Nebenprodukte haben wir noch nicht näher untersucht. Die so erhaltene Diphensäure zeigt den Schmelzpunkt 226°. Eine Analyse ergab:

0.1962 Grm. Substanz lieferten 0.5007 CO_2 und 0,0792 H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff . . .	69.46	69.59
Wasserstoff . . .	4.13	4.48.

Beim Erhitzen mit Natronkalk wurde sie in Diphenyl übergeführt. Letztere Reaction ist neu. Bisher war nur bekannt, dass Diphensäure mit gebranntem Kalk Diphenylenketon liefert (Fittig). Wir haben zum Vergleich Diphensäure, welche durch Oxydation des Phenanthrenchinons gewonnen war, mit Natronkalk destillirt und neben einem rothen Körper reichlich Diphenyl erhalten. Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs lag bei 70°, die daraus dargestellte Dibromverbindung krystallisirt in bei 164° schmelzenden Nadeln. Eine Verbrennung führte zu Zahlen, welche der Formel $C_{12}H_{10}$ entsprechen:

0.1885 Grm. Substanz gaben 0.6466 CO_2 und 0.1138 H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff . . .	93.51	93.52
Wasserstoff . . .	6.49	6.67.

Auch beim Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaubs haben wir aus Diphensäure Diphenyl darstellen können. Bei dieser Reaction tritt wie bei allen Destillatonen von Phenanthrenchinon oder Diphensäure mit gebranntem oder gelöschtem Kalk, Natronkalk oder Zinkstaub ein hochsiedender schon mehrfach von Andern und uns erwähnter rother Körper auf, dessen Bearbeitung wir jedoch unter lassen haben, weil nach einer gütigen Privatmittheilung Hr. Fittig mit der Untersuchung desselben beschäftigt ist. —

Da die Diphensäure mit Natronkalk Diphenyl liefert, so erhielt auch R. Struve[1]) ein bei 155—157° schmelzendes Diamidodiphenyl aus Diamidodiphensäure. Diese Base ist natürlich identisch mit dem

[1]) Diese Berichte X, S. 75.

bei 157° schmelzenden Körper, welchen der Eine[1]) von uns vor einiger Zeit aus dem Reductionsprodukt des Dinitrophenanthrenchinons durch Erhitzen mit Natronkalk erhalten hat, da die Nitro- und Amidogruppen in den betreffenden Ausgangsmaterialien dieselbe Stelle einnehmen.

Im letzten Hefte dieser Berichte macht Baeyer[2]) die interessante Mittheilung, dass das Phenanthrenchinon beim Erhitzen mit Natronlauge eine Umlagerung im Molekül erfährt und analog dem Verhalten des Benzils in Diphenylenglycolsäure übergeht. Das von uns angeführte Verhalten des Phenanthrenchinons gegen einen Ueberschuss von Kali in alkoholischer Lösung lässt diese Analogie noch mehr hervortreten, da ja das Benzil beim Kochen mit viel Kali bekanntlich nicht Benzilsäure, sondern Benzoësäure liefert, sowie das Phenanthrenchinon Diphensäure.

Wir[3]) theilten nun vor einiger Zeit mit, dass wir beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit „Natronkalk aus Natrium" nebem dem rothen Körper und Fluoren eine bei 150° schmelzende Substanz erhalten haben. In der Erwartung, dass dieser Körper, aus dem das Fluoren durch Einwirkung des Kalks entstanden wäre, mit der erwähnten Diphenylenglycolsäure identisch sein könnte, prüften wir denselben auf sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure und fanden, dass er dieselbe Reaction, wie die von Baeyer beschriebene Säure zeigt. Er löste sich in heisser conc. Schwefelsäure mit prachtvoll indigblauer Farbe auf; auf Wasserzusatz wird die Lösung farblos, den Schmelzpunkt fanden wir jedoch bei 150°. Die geringe Menge, die zu Gebote stand, liess eine weitere Vergleichung nicht zu.

Zum Schluss bemerken wir noch, dass wir beschäftigt sind, das Verhalten der Nitroverbindungen des Phenanthrenchinons gegen Alkalien zu studiren.

---

87. R. Anschütz: Vorläufige Notiz über eine neue Bildungsweise von Säureanhydriden.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)
(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Die Anhydride einbasischer Säuren werden bekanntlich leicht nach der Methode von Gerhardt durch Einwirkung eines Säurechlorids auf ein Salz der Säure oder durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Salze erhalten. Die Anhydride zweibasischer Säuren entstehen schon meist beim Erhitzen der Säure für sich (Bern-

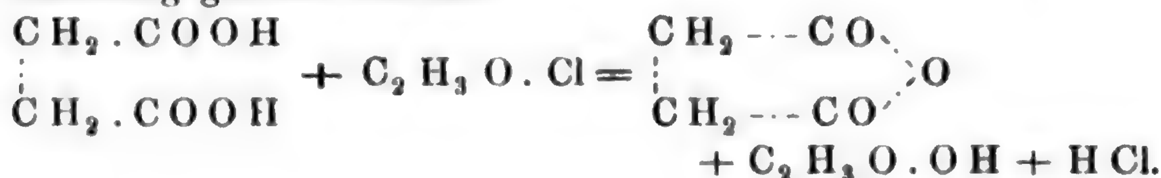
---

[1]) Diese Berichte X, S. 125.
[2]) Ibid. IX, S. 1401.
[3]) Ibid. IX, S. 548.

steinsäure, Phtalsäure) oder unter Anwendung wasserentziehender Mittel wie Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorchlorid. Letztere Anhydride auf einfache und glatte Weise zu erhalten, schien mir vor Allem das Acetylchlorid ein sehr geeignetes Reagenz zu sein. In der That ist es mir gelungen beim Behandeln von Bernsteinsäure, Phtalsäure und Diphensäure direct mit Acetylchlorid fast quantitativ die betreffenden Anhydride zu erhalten.

I. Bernsteinsäure.

Kocht man Bernsteinsäure mit Acetylchlorid, so löst sie sich allmälig auf. Ist fast alles Acetylchlorid und der grösste Theil der gebildeten Essigsäure während der Reaction verdampft, so erstarrt die ganze Masse nach dem Erkalten. Die so erhaltenen Krystalle, zur Zerstörung anhaftenden Acetylchlorids mit absolutem Alkohol ausgewaschen, zeigten nach sorgfältigem Abpressen den Schmelzpunkt 117°, der nach einmaligem Umsublimiren auf 119° stieg. Kraut[1]) giebt den Schmelzpunkt des reinen Bernsteinsäureanhydrids zu 119°.6 an. Es ist also ohne Zweifel Bernsteinsäureanhydrid nach folgender Gleichung gebildet worden:



$$\begin{matrix} CH_2.COOH \\ \vdots \\ CH_2.COOH \end{matrix} + C_2H_3O.Cl = \begin{matrix} CH_2 - CO \\ \vdots \\ CH_2 - CO \end{matrix} \!\!> O + C_2H_3O.OH + HCl.$$

II. Phtalsäure.

Uebergiesst man trockene Phtalsäure mit Acetylchlorid und erwärmt gelinde bis zur völligen Lösung, so krystallisirt beim Erkalten ein Körper in wohlausgebildeten Prismen. Die abgegossene Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch eine reichliche Krystallisation. Bringt man in früher erwähnten Weise das überschüssige Acetylchlorid mit absolutem Alkohol weg und trocknet die erhaltene Substanz durch Auspressen zwischen Fliesspapier, so zeigt sie den Schmelzpunkt 127° des Phtalsäureanhydrids.

III. Diphensäure.

Trockne Diphensäure mit Acetylchlorid zusammengebracht, geht schon in der Kälte nach einigen Stunden, sehr rasch beim Erwärmen in Diphensäureanhydrid, einen bei 210—213° schmelzenden, in kurzen Prismen krystallisirenden Körper über. Man giesst von den Krystallen nach dem Erkalten die Mutterlauge ab, zerstört durch Waschen mit absolutem Alkohol das anhängende Acetylchlorid und erhält den Körper nach dem Trocknen bei 110° in zur Analyse geeignetem Zustand:

---

[1]) Annalen 187, 254.

0.2011 Grm. Substanz gaben 0.5517 CO_2 und 0.0662 H_2O

	Theorie.		Versuch.
C_{14}	168	75.00	74.82
H_8	8	3.57	3.66
O_3	48	21.43	—
	224		

Die eben beschriebenen Reactionen verlaufen alle anscheinend quantitativ. Die sie veranlassende Wirkungsweise eines zu Umsetzungen so häufig angewandten Körpers wie Acetylchlorid ist, scheint mir nicht ohne Interesse zu sein; jedenfalls wurde die Wirkung des Acetylchlorids wesentlich dadurch unterstützt, dass die bei allen Reactionen gebildete Essigsäure ein gutes Lösungsmittel für die entstandenen Anhydride war. Die Ersetzung von Acetylchlorid durch einige andere Säurechloride, sowie besonders durch Essigsäureanhydrid bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Möglicher Weise gelingt es auf diesem Wege Säureanhydride zu erhalten, die man nach den seither zur Darstellung der Anhydride mehrbasischer Säuren benutzten Reactionen nicht isoliren konnte, da bei den seither angewandten Methoden eine tiefer gehende Zersetzung der betreffenden Säuren eintrat.

Ueber die Resultate der in dieser Richtung anzustellenden Versuche, die ich auszudehnen gedenke auf mehrbasische Säuren und Oxysäuren, auf Säuren die doppelte Bindungen enthalten, sowie auf die Einwirkung von Acetylchlorid auf einbasische Säuren bei höheren Temperaturen, hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können.

88. Paul Hepp: Ueber Monomethylanilin.

(Eingegangen am 26. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die in dem letzten Heft der Berichte enthaltene Mittheilung von Kern „Ueber Darstellung von Monomethylanilin“ veranlasst mich eine, im letzten Sommer in Prof. V. Meyers Laboratorium, über denselben Gegenstand ausgeführte Arbeit zu veröffentlichen.

Zunächst liess ich auch unter verschiedenen Umständen Jodmethyl auf Anilin einwirken, und kam dabei zur Ueberzeugung, dass es nicht möglich sei auf diese Weise Monomethylanilin zu erhalten.

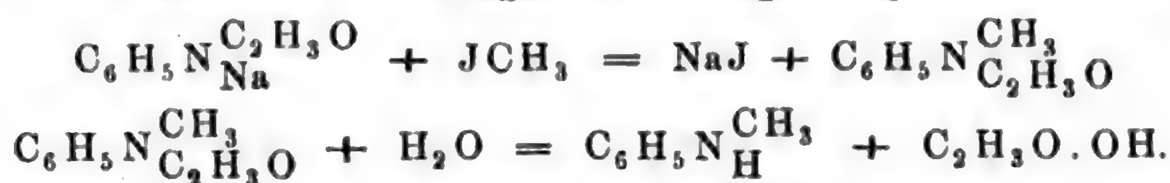
Es gelingt indessen die Darstellung dieses Körpers, wenn man statt vom Anilin, vom Acetanilid ausgeht.

Bunge hat gezeigt, [1]) dass Natrium auf Acetanilid einwirke, unter Bildung eines Körpers der analog zusammengesetzt ist wie Natriumformanilid, und welchem die Formel $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_3O}{Na}$ zukommt.

[1]) Ann. Chem. Suppl. VII, 122.

Lässt man auf diesem Natriumacetanilid Jodmethyl einwirken, so bildet sich das Acetylderivat des Monomethylanilins und die Acetylgruppe verhindert die weitere Methylirung. Durch Verseifen der Acetverbindung erhält man die Base.

Der Process kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



$$C_6H_5N{}^{C_2H_3O}_{Na} + JCH_3 = NaJ + C_6H_5N{}^{CH_3}_{C_2H_3O}$$

$$C_6H_5N{}^{CH_3}_{C_2H_3O} + H_2O = C_6H_5N{}^{CH_3}_{H} + C_2H_3O.OH.$$

Die Operation wird folgendermassen ausgeführt. In einem, mit einem langen Kühler versehenen Kolben, bringt man 4 Theile trocknen Acetanilids, 1 Theil Natrium, ungefähr 25 Theile über Na destillirten Xylols und erhitzt im Oelbad 2 bis 3 Stunden auf 130°. Dabei verwandelt sich unter heftiger Wasserstoffentwickelung das Acetanilid in die Natriumverbindung, welche als schwammige, blendendweise Masse den ganzen Kolbeninhalt fest erscheinen lässt.

Nach dem Erkalten wird etwas mehr als die vom Na erforderte Menge Jodmethyl zugegeben, und die Reaction die bald von selbst auftritt durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Der grösste Theil des Xylols wird dann abdestillirt, der Rückstand mit alkoholischem Kali einen Tag lang kochen gelassen, der Alkohol abdestillirt, das Kali mit Salzsäure neutralisirt, und die letzten Reste von Xylol mit Wasserdämpfen abdestillirt; endlich wird die Flüssigkeit wieder alkalisch gemacht, und es geht jetzt mit den Wasserdämpfen das Monomethylanilin über.

Das so erhaltene Oel löste sich in Schwefelsäure klar auf, enthielt jedoch noch etwas Anilin wie man sich durch die empfindliche Chloroformreaction überzeugen konnte. Man kann es indessen leicht reinigen indem man es mit CS_2 und wenig Kali mit Alkohol am aufsteigenden Kühler einige Zeit erhitzt: dabei wird das Anilin gänzlich beseitigt, da es in Sulfocarbanilid übergeht, während das Methylanilin unverändert bleibt. Das Monomethylanilin bildet ein farbloses, charakteristisch riechendes Oel, welches constant bei 190—192° (corr.) siedet. Diese Zahl stimmt mit der von A. W. Hofmann (Ber. VII, 526) beobachteten (190—191°) fast absolut überein.

Um den Beweis zu liefern, dass wirklich Monomethylanilin gebildet war, wurde das Platinsalz dargestellt und ohne weitere Reinigung analysirt.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
31.51 pCt.	31.35	31.24

Es wurde weiter das Monomethylanilin als secundäre Base charakterisirt durch die Reaction auf salpetrige Säure. Hierbei war die Bildung eines Nitrosoderivates zu erwarten; ein solches entsteht auch

in der That. Eine Portion der Base in verdünnter Salzsäure gelöst, schied auf Zusatz einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium ein Oel aus, welches nach einmaligen Destilliren mit Wasserdämpfen rein war.

Bei der Verbrennung gab es folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	61.76	62.09
H	5.88	6.18.

Die Verbindung ist durch die Formel $N\begin{cases}NO\\CH_3\\C_6H_5\end{cases}$ auszudrücken.

Das Methylphenylnitrosamin bildet ein hellgelbes, aromatisch riechendes Oel, welches sich durch seine Reactionen als Nitrosoderivat kennzeichnet.

Um das Monomethylanilin weiter zu charakterisiren, habe ich vorläufig folgende Derivate desselben dargestellt.

Die Acetylverbindung $C_6H_5N{CH_3 \atop C_2H_3O}$ aus der Base mittelst Acetylchlorid dargestellt, wiederholt umkrystallisirt und sublimirt zeigte constant den Schmelzpunkt 101—102°.

A. W. Hofmann (Ber. VII, 525), welcher diese Verbindung zuerst aus einem käuflichen, Monomethylanilin enthaltenden Basengemisch dargestellt hat, fand ihren Schmelzpunkt bei 104° C.

Benzoylmethylanilin $C_6H_5N{CH_3 \atop CO.C_6H_5}$ entsteht bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Methylanilin. Die Verbindung schied sich stets aus den angewandten Lösungsmitteln als Oel aus, das nur beim längeren Stehen über Schwefelsäure zu harten, wohlausgebildeten, glasglänzenden Krystallen erstarrte, welche Hr. Schimper im Laboratorium des Hrn. Groth in Strassburg zu messen die Güte hatte. Derselbe hat folgende Resultate erhalten:

Krystallsystem: monosymmetrisch; die farblosen, kleinen Krystalle sind tafelförmig nach $a = \infty P \infty = (010)$, und zeigen ausserdem $b = \infty P \infty = (010)$, $c = 0P = (001)$, selten $x = + P \infty = (\bar{1}01)$.

Die gemessenen Winkel sind:

a : c = 60° 20′
c - x = 19 6 .

Spaltbarkeit unvollkommen nach der Symmtrieebene und einem hintern Hemidoma.

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene, 1 Mittellinie nahe senkrecht zu c, Axenwinkel klein.

Die Verbindung schmilzt bei 59°: eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
N	6.63 pCt.	7.16.

Strassburg im Elsass, Februar 1877.

89. J. Haver Droeze: Die Löslichkeit des Gypses in Wasser und einigen Salzlösungen.

(Eingegangen am 26. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Die Löslichkeit von Gyps in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Mit der Bestimmung der Löslichkeit des Gypses in Wasser haben sich schon mehrere Forscher beschäftigt, es hat sich aber ergeben, dass die meisten dieser Bestimmungen sehr ungenau sind. Da ich die Löslichkeit von Gyps in verschiedenen Salzlösungen erforschen wollte, habe ich geglaubt erst untersuchen zu müssen, ob ich für die Löslichkeit in Wasser dieselben oder andere Zahlen erhielt als meine Vorgänger.

Ich fand im Handbuche Gmelin's[1]) sehr allgemeine Angaben von Buchholz und Giese. Nach Buchholz ist die Löslichkeit von Gyps in Wasser 1 : 461.3 und hat die Temperatur wenig Einfluss; diese Angabe findet man auch im Lehrbuche von Berzelius. Nach Giese löst sich 1 Theil Gyps in 380 Theile kaltem und 388 Theile kochendem Wasser auf. Tipp[2]) sagt im Allgemeinen, dass Gyps sich bei einer Temperatur von 15—20° C. im 388fachen Volumen Wasser auflöst und dass diese Lösung sich nicht trübt bei Erwärmung wohl aber bei Verdunstung, indem bei späterer Abkühlung eine übersättigte Lösung entsteht. Die Löslichkeit wird durch Bischof[3]) geringer angegeben und zwar 1 : 460. Genauere Angaben werden gegeben durch Lecoq de Boisbaudran[4]), A. H. Church[5]), Cossa[6]) und Poggiale[7]); aber Marignac ist der Erste gewesen, der seine Bestimmungen mit grosser Sorgfalt ausgeführt hat, und dessen Angaben[8]) Zutrauen verdienen. Indem die erstgenannten Schriftsteller wahrscheinlich wenig oder garnicht mit den Erscheinungen der Uebersättigung bekannt waren, und ihr auch keine Rechnung trugen, hat Marignac bei der Bereitung seiner Lösungen Maassregeln getroffen um die Uebersättigung zu vermeiden.

---

[1]) 5. Auflage, 1853, Seite 186.
[2]) Jahresberichte von Liebig und Kopp, 1864, S. 325.
[3]) Lehrbuch der chem. und phys. Geologie, 2. Aufl., Band II, S. 194.
[4]) Annal. de Chem. et de Phys. [4], 9, p. 173.
[5]) Jahresbericht 1867, S. 192.
[6]) Jahresber. 1873, S. 253.
[7]) Annal. de Chem. et de Phys. [3], 8, p. 463.
[8]) Archives des Sciences phys. et nat. de Genève, 1873, No. 190.

Tabelle der durch verschiedene Forscher erhaltenen Zahlen.

Temperatur in Graden Celsius	1 Thl. Gyps löslich in Thln. Wasser nach: Marignac	Poggiale	Church	Cossa	Lecoq de Boisbaudran
0	415	386			
12.5					397.4
13.7			443		
14.2			447		
16.5				456	
18	386				
20		328			
20.2			421		
21.2			419		
22				425	
24	378				
32	371.5				
35		310.7			
38	368				
41	370				
53	374.5				
72	391				
86	417				
99	451				
100		364.5			

Gebrannter Gyps hat eine andere Löslichkeit in Wasser.

Wenn man Gyps erhitzt, verliert er schon unter 100° C. einen Theil seines Krystallwassers. Die Meinungen der Chemiker, welche dies auf praktischem Wege bewiesen haben, stimmen nicht überein, ob hierbei eine bestimmte Verbindung gebildet wird. Während Millon[1]) sagt, dass bei Erhitzung von Gyps bei 80 — 110° die Verbindung $2(CaOSO_3) + HO$ gebildet wird, zeigt Plessy[2]), dass krystallisirter Gyps bei 110° 17 — 19 pCt. Wasser verliert, also mehr als mit der von Millon angenommenen Bildung der genannten Verbindung übereinstimmt. Gyps, welcher einen Theil seines Krystallwassers verloren hat, ist löslicher als krystallisirter, wie aus Versuchen von Erlenmeyer[3]) und Marignac[4]) hervorgeht. Die Experimente dieser Chemiker zeigen weiter, dass die Lösungen nach einiger Zeit wieder auf ihren normalen Gehalt herabgehen, doch kann dies lange Zeit erfordern (6 — 8 Monate), besonders wenn man die Lösung mit todtgebranntem Gyps bereitet hat.

---

[1]) Jahresbericht 1847—48, S. 395.
[2]) Jahresbericht 1845—48, S. 396.
[3]) Neues Repert. der Pharmacie, S. 482.
[4]) Archives des sciences phys. et nat. de Genève.

Für die Löslichkeitsbestimmungen ist es von grosser Wichtigkeit dafür zu sorgen, dass die Lösungen ganz gesättigt, aber nicht übersättigt sind. Gesättigte Lösungen kann man auf verschiedene Weisen bereiten. Erstens kann man das Salz während langer Zeit bei der Temperatur, bei der man die Löslichkeit wissen will, mit Wasser digeriren; auch kann man heisse, gesättigte Lösungen bereiten und diese sich bis auf die bestimmte Temperatur abkühlen lassen. Bei der letzten Methode soll man sich vor Uebersättigung hüten; Limpricht[1]) und Victor Meyer[2]) haben sie angewendet. Der erste zeigt aus seinen Experimenten, dass es nicht genügt, die Lösung nur einige Tage bei constanter Temperatur stehen zu lassen, und dann in einem abgemessenen Volumen die Menge des gelösten Stoffes zu bestimmen, weil oft nach mehreren Wochen sich noch Stoff durch Krystallisation absondert. Man muss deshalb die Löslichkeitsbestimmungen so lange wiederholen bis man constante Resultate bekommt; von grossem Werth ist es daher, wenn man einen Keller hat, dessen Temperatur wenig (nicht mehr als ein paar Grade) wechselt.

Victor Meyer aber giebt an, dass man seinen Zweck geschwinder erreicht, indem man den Körper in einer Reagensröhre in warmem Wasser auflöst, diese Röhre in ein Becherglas mit kaltem Wasser setzt und mit einem scharfkantigen Glasstabe den Inhalt so lange heftig umrührt, bis dieser die Temperatur des Wassers angenommen hat. Jetzt lässt man Alles einige Zeit (etwa 2 Stunden) stehen, notirt die Temperatur des gleichfalls umgerührten Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt der Röhre noch einmal sehr heftig mit dem Glasstabe, filtrirt einen Theil davon ab und macht hiermit die Löslichkeitsbestimmung. Nach dieser Methode erreicht man in wenigen Stunden mit wenig Material dasselbe Ziel, wozu man nach Limpricht's Methode 3 bis 4 Wochen und mehrere hundert Cc. der Flüssigkeit braucht.

Bei der Zubereitung meiner Gypslösungen habe ich u. a. auch diese Methode benutzt, habe aber gefunden, dass sie für Gyps in verschiedener Hinsicht geändert werden muss. Die geringere Löslichkeit dieses Salzes, und die Verminderung derselben über 41° C. erfordern diese Aenderungen. Marignac zeigt schon die Schwierigkeiten, welche durch die Bildung übersättigter Lösungen entstehen, wenn man bei Temperaturen arbeitet, welche von der der Umgebung verschieden sind; diese Schwierigkeiten sind doppelt gross bei dem Gyps, weil dieses Salz so wenig löslich ist. Meine Experimente haben mir ergeben, dass man die Lösung, nachdem sie abgekühlt ist, einige Stunden auf einer bestimmten Temperatur erhalten und während dieser Zeit öfter

[1]) Ueber die Löslichkeitsbestimmungen- diese Berichte VIII, S. 350.
[2]) Diese Berichte VIII, S. 998.

und lange mit einem grossen Ueberschuss von Gyps schütteln muss. Obgleich es sehr wünschenswerth ist, in kurzer Zeit eine gesättigte Gypslösung zu erhalten, so ist mir dies nur mit Mühe unter grossem Zeitaufwand gelungen. Uebereinstimmend mit Marignac's Vorschriften zeigen meine Experimente, dass man bei der Zubereitung von Gypslösungen nach der Abkühlungsmethode der Uebersättigung nur entgehen kann, wenn man eine grosse Menge Salz nimmt, und so oft schüttelt, dass der Gyps stets schweben bleibt; thut man dies nicht, und schüttelt man nur von Zeit zu Zeit, so bleibt die Lösung Tage lang übersättigt.

Ich machte folgende Bestimmungen.

Meine ersten Untersuchungen zeigten mir schon, wie schwer es ist Gypslösungen von gleichem Gehalt darzustellen. Eine Lösung, die während einiger Wochen bei einer Temperatur von 13½ C. mit überschüssigem Gyps gestanden hatte, und von Zeit zu Zeit geschüttelt worden war, gab in 2 Schwefelsäurebestimmungen (gewichts- und maassanalytisch):

in 100 Cc.	0.2492 Grm.	Gyps
- - -	0.2494	- -

also ist, bei 13½° C., 1 Thl. Gyps löslich in 401 Cc. Wasser, indem eine später bereitete Lösung, welche nicht so lange gestanden hatte, bei derselben Temperatur gab:

in 100 Cc. 0.2365 Grm. Gyps.

Bei den folgenden Bestimmungen wurde deshalb die Lösung wiederholt analysirt, um zu untersuchen, ob der Gehalt constant geblieben.

In einen Keller wurden 2 Flaschen mit Gypswasser gestellt; in beiden Gyps im Ueberschuss; die eine Lösung war schon ein halbes Jahr alt, die zweite war frisch dargestellt. Die Temperatur des Kellers war 4° C. und schwankte während des Experimentes (vom 13.—25. Januar) nur von 4 bis 6° C. Die wohl geschlossenen Flaschen standen zwischen 2 Thermometern, welche zwischen 0 und 50° C. ganz übereinstimmten, und wurden oft und lange geschüttelt. Der Gypsgehalt wurde durch Wägung des geglühten Rückstandes von 50 Cc. bestimmt und geschah die Verdunstung mit der grössten Sorgfalt. Ich erhielt folgende Resultate:

	Rückständ. $CaSO_4$ von 100 Cc.	1 Thl. Gyps löslich in Cc. Wasser.	Temperatur.
Flasche I nach 13 Tagen	0.192 Grm.	412	4 —5½° C.
- I - 18 -	0.192 -	412	5½° C.
- II - 13 -	0.189 -	418.5	4 —5½° C.
- II - 8 -	0.1892 -	418.1	5½— 6° C.
- II - 4 -	0.1922 -	411.6	6 —5½° C.
Im Durchschnitte	0.1909 Grm.	414.4.	

Die Lösungen waren also gesättigt und änderten sich nicht mehr. Später machte ich Löslichkeitsbestimmungen nach Meyer's Methode. Da die Löslichkeit von Gyps in Wasser nur gering ist und nach Marignac's Bestimmungen ihr Maximum nicht bei hoher Temperatur (100° C.) sondern zwischen 32 und 41° C. erreicht, musste Meyer's Methode hier nothwendig geändert werden. Ich brauchte nämlich mehr Gypslösung als eine Röhre von 50—60 Cc. Inhalt fassen konnte, und ich musste wenigstens für die Bestimmungen bei höherer Temperatur ein geschlossenes Fläschchen gebrauchen, um Uebersättigung, welche durch Verdunstung entstehen konnte, zu vermeiden.

Das Wasser wurde mit überschüssigem Gyps in einer geschlossenen Flasche auf die Temperatur von 35—39° C. gebracht und während mehr als einer Stunde auf dieser Temperatur erhalten; die Flasche wurde oft heftig geschüttelt. Nachher ward die Lösung in den Keller gestellt, wo eine Temperatur von 6° C. herrschte. Diese Temperatur blieb 4 Tage lang constant und fiel später allmählich bis auf 5½° C.

		in 100 Cc. Gypslösung war gelöst	Differenz	Differenz berechnet für 1 Tag
nach 1 Tage	bei 6°	0.2146 Grm. $CaSO_4$		
- 3 Tagen	- 6°	0.2080 - -	0.0066 Grm.	0.0033 Grm.
- 9 -	- 5½°	0.1934 - -	0.0146 -	0.0024 -

Hierbei ist also eine regelmässige Abnahme zu bemerken. Die Menge des gelösten Gypses vermindert sich langsam und nach 9 Tagen ist der Zustand von Uebersättigung beinahe geendigt, denn die Zahl 0.1934 weicht nur um 1.2 Mgr. von der erst erhaltenen 0.1922 ab.

Bei höheren Temperaturen wurden die Gypslösungen auf dieselbe Weise bereitet und die Bestimmungen ebenso gemacht. Ich nahm einen Ueberschuss von Gyps, schüttelte so oft, dass die Flüssigkeit fast fortwährend eine milchweisse Farbe hatte, und erhielt die Temperatur, bei der die Löslichkeit bestimmt werden musste mittelst eines Wasserbades, während einiger Stunden sorgfältig constant.

Ich bekam folgende Resultate:

Temperatur	1 Thl. Gyps löslich in	1 Thl. $CaSO_4$ löslich in
19½° C.	372 Cc. Wasser	470 Cc. Wasser
24° -	366 - -	463 - -
36° -	359 - -	455 - -

Aus meinen Versuchen ergiebt sich:

1) Dass der Abkühlungsmethode bei der Zubereitung von Gypslösungen gefolgt werden kann; dass sie aber ohne anhaltendes Schütteln nicht in wenigen Stunden auszuführen ist. Wenn man nicht so oft schüttelt, dass der Gyps anhaltend schweben bleibt, kann der Uebersättigung nur durch die lange Dauer des Experiments entgangen werden.

2) Dass die Löslichkeit von Gyps in Wasser folgende ist:

	Gyps ($CaSO_4 + 2H_2O$)	$CaSO_4$
bei 5½° C.	1 : 412	1 : 520.8
- 13½° C.	1 : 401	1 : 507.3
- 19½° C.	1 : 372	1 : 470
- 24° C.	1 : 366	1 : 463
- 36° C.	1 : 359	1 : 454.

Wenn man diese Resultate in Gewichtstheilen Wasser berechnet, ist die Löslichkeit von Gyps in Wasser[1]):

	Gyps	$CaSO_4$
bei 5½° C.	1 : 412	1 : 520.8
- 13½° C.	1 : 400.8	1 : 507.3
- 19½° C.	1 : 371.4	1 : 469.7
- 24° C.	1 : 365.3	1 : 461.7
- 36° C.	1 : 357.9	1 : 452.6.

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit denen der vorigen Tabelle überein.

Aus Marignac's und meinen Bestimmungen habe ich eine graphische Darstellung abgeleitet, welche in meiner Dissertation[2]) abgebildet, und aus folgender Tabelle leicht zu construiren ist. Sie zeigt, dass meine Bestimmungen bei geringen Temperaturen (5½° und 13½° C.) sehr gut zu denen von Marignac stimmen, während die bei höheren Temperaturen (19½ — 38° C.) ein wenig davon abweichen, und dass das Maximum der Löslichkeit von mir etwas höher gefunden wurde als von Marignac.

Folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit von Gyps in Wasser von je 5 zu 5 Graden, abgeleitet aus meiner graphischen Darstellung (von 0 bis 38°) und weiter aus der Marignac's.

Temperatur	1 Thl. Gyps löslich in Thln. Wasser	Differenz
0	415	
		3
5	412	
		5
10	407	
		9
15	398	
		27
20	371	
		6
25	365	
		4
30	361	
		2
35	359	

[1]) Bei dieser Berechnung ist das specifische Gewicht der Gypslösung gleich dem des destillirten Wassers genommen; die Ausdehnung des Wassers bei Erhöhung der Temperatur ist aber in Rechnung gebracht.

[2]) Leiden, 1876.

Nach **Marignac:**

Temperatur	1 Thl. Gyps löslich in Thln. Wasser	Differenz
40	369	
45	372	3
50	374	2
55	375	1
60	377	2
65	381	4
70	387	6
75	395	8
80	404	9
85	415	11
90	427	12
95	440	13
100	455	13

Wenn ich die Zahlen von Marignac und mir mit denen der übrigen Forscher vergleiche, schliesse ich daraus, dass Poggiale mit übersättigten, Church und Cossa mit ungesättigten Lösungen gearbeitet haben.

II. Die Löslichkeit von Gyps in einigen Salzlösungen.

Ueber die Löslichkeit von Gyps in Lösungen von Chlorüren, Nitraten und Sulfaten fand ich nur wenige, sehr allgemeine Angaben. So berichtet Vogel [1]), dass die Anwesenheit von Ammoniumchlorür und Kaliumnitrat die Löslichkeit von Gyps erhöht, und Mène [2]) giebt an, dass die Löslichkeit grösser in Ammoniumsalzen, als in Wasser ist. Dass die Löslichkeit von Gyps erhöht wird durch die Anwesenheit von Kochsalz und freier Salzsäure, zeigen Lecoq de Boisbaudran's [3]) Versuche.

Bei der Darstellung der gesättigten Lösungen von Gyps in Chlorüren, Nitraten und Sulfaten, bin ich genau den beiden oben beschriebenen Methoden gefolgt.

---

[1]) Jahresbericht 1850, S. 298.

[2]) Jahresbericht 1860, S. 20.

[3]) Ann. de Chim. et de Phys. [4] 9, p. 173.

Gyps in Ammoniumchlorür-Lösungen.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen erhielt ich folgende Resultate:

NH_4Cl-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	1.0750	13½°	1 Gr. in 93 Cc.[1]	gewöhnl. Meth. (Schütteln während längerer Zeit bei derselb. Temperat.)
- -	Kalk*	1.0794	13½°-15½°	1 Gr. in 92 Cc.	Abkühl.-Meth.
halb -	Kalk	1.0320	13½°	1 - - 94 -	gewöhnl. -
⅛ -	Kalk	0.4988	13½°	1 - - 200 -	- -
⅛ -	Kalk	0.5461	in der Nähe d. Kochhitze	1 - - 183 -	- -

Bei den mit * bezeichneten Analysen ist der Kalk in der Form von Calciumoxalat niedergeschlagen, bei den übrigen als Calciumcarbonat. Meine Versuche zeigten mir weiter, dass eine Ammoniumchlorür-Lösung während langer Zeit bei derselben Temperatur mit Gyps digerirt werden muss, ehe sie, bei dieser Temperatur, hiermit gesättigt ist; die Abkühlungsmethode ist hier also die zweckmässigste.

Gyps in Natriumchlorür-Lösungen.

$NaCl$-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	0.6785	8½° C.	1 Gr. in 147 Cc.	Abkühl.-Meth.
- -	Kalk*	0.6665	13½° C.	1 - - 150 -	gewöhnl. -
½ -	Kalk	0.6708	13½° C.	1 - - 149 -	- -
⅛ -	Kalk	0.4085	13½° C.	1 - - 244 -	- -

Gyps in Kaliumchlorür-Lösungen.

KCl-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	0.6162	8°	1 Gr. in 162 Cc.	Abkühl.-Meth.
⅛ -	Kalk*	0.3388	9° — 9½°	1 - - 295 -	- -

Gyps in Magnesiumchlorür-Lösungen.

$MgCl_2$-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
½ gesättigt	Kalk*	0.6828	13½°	1 Gr. in 146 Cc.	gewöhnl. Meth.

[1]) Eine frühere Bestimmung, bei der ich schon nach 24 Stunden abfiltrirt hatte, gab 1 Gramm in 97 Cc.

Gyps in Ammoniumnitrat-Lösungen.

NH_4NO_3-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	0 3120	8° — 9°	1 Gr. in 320 Cc.	Abkühl.-Meth.
$\frac{1}{4 \cdot 5}$ -	Schwefelsäure	1.8509	13½°	1 - - 54 -	gewöhnl. -
$\frac{1}{4 \cdot 5}$ -	Kalk	1.8358	13½°	1 - - 54 -	- -
$\frac{1}{13 \cdot 5}$ -	Kalk	0.9666	13½°	1 - - 103 -	- -

Der folgende Versuch zeigte mir, dass dieses unerwartete Resultat (die geringere Löslichkeit des Gypses in gesättigten als in verdünnten Lösungen) richtig ist, und nicht die Folge einer möglichen Löslichkeit von Calciumoxalat in Ammoniumnitrat-Lösung. Eine verdünnte Lösung ($\frac{1}{4 \cdot 5}$-gesättigt) wurde mit Gyps gesättigt und filtrirt. Dann wurde so viel Ammoniumnitrat hinzugefügt, dass man eine mit diesem Salze gesättigte Lösung erhielt. Der entstandene Niederschlag ward einige Tage nachher über der Luftpumpe abfiltrirt und zwischen Fliesspapier ausgepresst: er enthielt Gyps.

Gyps in Natriumnitrat-Lösungen.

$NaNO_3$-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	1 0858	8½°	1 Gr. in 92 Cc.	Abkühl.-Meth.
$\frac{1}{8}$ -	Kalk	0.3139	13½°	1 - - 318 -	gewöhnl. -

Ehe ich die Löslichkeitsbestimmung mit der gesättigten Lösung ausführte, verdünnte ich diese, wie die übrigen gesättigten Lösungen bis auf das 3 fache Volumen; später überzeugte ich mich, dass bei dieser Verdünnung das Calciumoxalat nicht löslich ist im Natriumnitrat, und meine Kalk-Bestimmung daher richtig war. Dazu fügte ich auf 100 Cc. Gypswasser (bei 9° gesättigt) 100 Cc. gesättigte Natriumnitrat-Lösung und 100 Cc. destillirtes Wasser. Dieses Gemisch wurde zur Kochhitze erwärmt und mit Ammoniumoxalat niedergeschlagen; der Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet, schwach geglüht und mit Ammoniumcarbonat digerirt; er wog 0.1449 Gr.

So fand ich in 100 Cc. Gypswasser 0.2491 Gr. Gyps; früher fand ich in 100 Cc. bei 13½° gesättigtes Gypswasser 0.2492 Gr.

Meine Kalk-Bestimmung war also brauchbar.

Gyps in Kaliumnitrat-Lösungen.

KNO_3-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	1.0640	13½°	1 Gr. in 94 Cc.	gewöhnl. Meth.
- -	Kalk	1.2150	15½°	1 - - 82 -	- -
beinahe -	Kalk	1.4523	20°	1 - - 68 -	Abkühl.- -

Bei der letzten Bestimmung war die Kaliumnitrat-Lösung bei 15⁰ gesättigt.

Gyps in Ammoniumsulfat-Lösungen.

$(NH_4)_2 SO_4$-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	0.3060	$8\frac{1}{2}^0 - 9^0$	1 Gr. in 327 Cc.	Abkühl.-Meth.
$\frac{1}{2}$ -	Kalk	0.2709	$13\frac{1}{2}^0$	1 - - 369 -	gewöhnl. -

Ich brachte 72.8 × 2 Gr. Ammoniumsulfat in 200 Cc. Gypswasser (bei 9⁰ gesättigt); Alles löste sich auf und ich stellte die Lösung in den Keller, wo die Temperatur 9⁰ war. Nach drei Wochen war noch kein Niederschlag entstanden; auf diese Weise entsteht also kein unlösliches Doppelsalz.

Gyps in Natriumsulfat-Lösungen.

$Na_2 SO_4$-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	0.2510	$10\frac{1}{2}^0$	1 Gr. in 398 Cc.	Abkühl.-Meth.

Ich löste 45 Gr. wasserfreies Natriumsulfat [1]) in 500 Cc. Gypswasser (gesättigt bei 10⁰) auf, und stellte die Lösung 10 Tage lang in den Keller, wo eine Temperatur von $10^0 - 10\frac{1}{2}^0$ herrschte; es entstand kein Niederschlag; auf diese Weise entsteht also kein unlösliches Doppelsalz.

Gyps in Kaliumsulfat-Lösungen.

$K_2 SO_4$-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	0.0430	$13\frac{1}{2}^0$	1 Gr. in 2325 Cc.	gewöhnl. Meth.
$\frac{1}{8}$ -	Kalk	0.1505	$13\frac{1}{2}^0$	1 - - 664 -	- -

Durch Lösung festen Kaliumsulfats in einer gesättigten Gypslösung entstand ein Niederschlag; es zeigte sich, dass dieser das schon von Rose und Phillips [2]) beschriebene Doppelsalz $CaSO_4$, K_2SO_4, H_2O war; denn die procentische Zusammensetzung des geglühten Salzes war nach drei Bestimmungen

	Gefunden. I.	II.	III.	Berechnet.
Kalk . . .	17.9	19.92	19.91	18.053
Schwefelsäure	50.2	51.54	51.22	51.580
Pottasche . .	31.6	28.97	28.96	30.367
	99.7	100.43	100.09	100.000

[1]) Nach G. J. Mulder, Bydragen tot de geschied. v. h. scheik. gebonden water, bladr. 128 (scheik. verhand. en onderzoekingen III) lösen 9 Thl. Na_2SO_4 sich bei 10⁰ C. in 100 Thl. Wasser auf.

[2]) Jahresbericht 1850, S. 298.

Die Menge des Krystallwassers betrug nach zwei Bestimmungen:

Gefunden. I.	Gefunden. II.	Berechnet.
5.88 pCt.	6.06 pCt.	5.5 pCt.

Gyps in Magnesiumsulfat-Lösungen.

$MgSO_4$-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	0	13½°	0	gewöhnl. Meth.
- -	$CaSO_4$	0	14½°	0	Digerirung von $MgSO_4$-Lösung mit einer abgewogenen Menge Gyps.
$\frac{1}{10}$ -	Kalk	0.0860	13½°	1Gr.in1162Cc.	gewöhnl. Meth.

Nachdem ich bei meiner ersten Bestimmung durch Hinzufügung von Ammoniumcarbonat keinen Niederschlag erhalten hatte, war ich noch nicht von der Unlöslichkeit des Gypses in gesättigter Magnesiumsulfat-Lösung überzeugt, da mein Resultat auch die Folge einer möglichen Löslichkeit von Calciumcarbonat in einer so grossen Menge Magnesiumsulfat-Lösung sein konnte.

Weil Calciumoxalat in Magnesiumsulfat-Lösungen löslich ist, konnte die Präcipitation mit Ammoniumoxalat nicht als Controle-Versuch dienen. Die Methode mit Alkohol, von Rose und Fresenius empfohlen, zeigte sich ebenfalls unpraktisch für die Trennung eines Minimums Kalk von einer so grossen Menge Magnesia. Darum wurden 0.4712 Gr. Gyps in einem Becherglase mit 200 CC. einer bei 14°.5 gesättigten Magnesiumsulfat-Lösung digerirt; die Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit umgerührt und das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt. Nach zwei Tagen wurde der ungelöste Gyps abfiltrirt, mit Alkohol von 35 bis 40 pCt. ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen: er wog 0.4081 Gr. Nachdem er in stark verdünnter Salzsäure gelöst war, wurde der Kalk in der Form von Calciumoxalat niedergeschlagen und abfiltrirt, und das Filtrat mit Natriumphosphat auf Magnesia geprüft.

Dieser Versuch zeigte, dass die Zusammensetzung des abgewogenen Niederschlages (0.4081 Gr.) war: 0.034 Gr. Magnesiumsulfat und 0.3741 Grm. $CaSO_4$, übereinstimmend mit 0.4371 Gr. Gyps. Also:

hinzugefügt: 0.4712 Gr. Gyps,
zurückgefunden: 0.4731 - -

Dieses Resultat bestätigte die Unlöslichkeit des Gypses in einer bei 14°.5 gesättigten Magnesiumsulfat-Lösung.

Ich nahm weiter wahr, dass Gyps durch Hinzufügung von Magnesiumsulfat allmälig aus seiner wässerigen Lösung niedergeschlagen wird.

Krystallisirtes Magnesiumsulfat (500 Gr. [1]) wurde mit Gypswasser (500 Cc.) digerirt; nachdem Alles aufgelöst war, entstand ein Niederschlag. Die Zusammensetzung von 0.7195 und von 0.7052 Gr., welche mit ein wenig Gypswasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgepresst waren, wurde befunden wie folgt:

	I Gramm	II Gramm	I Aeq.	II Aeq.	Berechnete Menge Gyps I	Berechnete Menge Gyps II	Bleibt übrig Aeq. I	Bleibt übrig Aeq. II
Ca	0.1476	0.1485	3.69	3.71	3.69	3.71		
SO_4	0.3695	0.3712	3.85	3.86	3.69	3.71	0.16	0.15
Mg	0.0070	0.0102	0.29	0.42			0.29	0.42
H_2O	0.1720	0.1726	9.55	9.60	7.38	7.38	2.17	2.18
Papierfasern und Verlust	0.0234	0.0027						
	0.7195	0.7052.						

Hieraus ergiebt sich, dass der Niederschlag grösstentheils Gyps war. Wenn der Gyps nach dem Kalke berechnet wird, sieht man, dass nur eine kleine Menge Magnesiumsulfat übrig bleibt und eine Quantität Wasser, die für 7 Aeq. H_2O auf 1 Aeq. Mg gefordert wird, denn

$$\frac{2.175}{7} = 0.31,$$

indem das Mittel von 0.29 und 0.42 Aeq. Mg = 0.35 Aeq. Mg. ist. Die Menge der Schwefelsäure ist zwar ein wenig zu gering, aber bei der Erhitzung des Salzes kann eine Spur Schwefelsäure ausgetrieben werden.

Einwirkung von Kaliumsulfat auf eine gesättigte Gyps-Chlorkalium-Lösung.

Weil ich vorher gefunden hatte, dass die Löslichkeit von Gyps in Kaliumchlorür-Lösung sehr abnimmt, wenn dieses mit Kaliumsulfat verunreinigt ist, behandelte ich eine bei 13° gesättigte Kaliumchlorür-Lösung auf die schon beschriebene Weise mit Gyps. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit filtrirt und zu 200 Cc. der klaren Lösung 0.7 Gr. Kaliumsulfat zugefügt, also beinahe die nöthige Menge um das früher beschriebene Kalium-Calciumsulfat zu erhalten.

Nachdem alles aufgelöst war, entstand in der Flüssigkeit ein Niederschlag, der über der Luftpumpe abfiltrirt und zwischen Fliess-

[1]) Nach G. J. Mulder (Bydragen tot de geschied. van her scheik. gebonden water blz. 52) sind 33.15 Thle. $MgSO_4$ bei 13°.5 C. in 100 Thln. Wasser löslich. Zu 500 Cc. Gypswasser wurden 500 Gr. $MgSO_4 + 7H_2O$ = 258 Gr. H_2O + 242 Gr. $MgSO_4$ gefügt. Im Ganzen waren 758 Cc. Wasser anwesend, welche gesättigt wurden durch 33.15 × 7.58 = 251 Gr. $MgSO_4$, fast übereinstimmend mit der hinzugefügten Menge von 242 Grammen.

papier ausgepresst wurde. Unter dem Mikroskope zeigten die Krystalle eine ähnliche Form als das oben beschriebene Doppelsalz Calcium-Kaliumsulfat. Die Zusammensetzung von 0.4156 Gr. war:

Ca	0.028 Gramm
K	0.152 -
SO_4	0.176 -
Cl	0.067 -
	0.423 Gramm.

Weil das Salz über der Luftpumpe abfiltrirt und zwischen Fliesspapier ausgepresst war, so konnte die grosse Menge Chlor nicht von dem KCl herkommen, womit der Niederschlag ungeachtet meiner Sorgfalt vielleicht noch verunreinigt war.

	Procentische Zusammensetzung	
	Gefunden	Berechnet für das Doppelsalz $CaSO_4$, K_2SO_4 . 2KCl
Ca	6.74	8.715
K	36.57	33.987
SO_4	42.35	41.830
Cl	16.12	15.468
	101.78	100.000.

Wenn man bedenkt, dass der von mir untersuchte Niederschlag mit KCl (und vielleicht auch mit etwas K_2SO_4) gemischt sein konnte, so ist die Uebereinstimmung seiner Zusammensetzung mit der des obengenannten Salzes so gross, dass man von der Existenz des genannten Doppelsalzes überzeugt sein kann.

Das Salz $CaSO_4$, K_2SO_4, 2KCl, H_2O enthält 3.773 pCt. Wasser. Das gefundene Krystallwasser des Salzes betrug nach 2 Bestimmungen:

I	II
3.996 pCt.	3.650 pCt.

Die Formel des Salzes ist also: $CaSO_4$, K_2SO_4, 2KCl, H_2O.

Die Resultate meiner Versuche zeigen daher:

Dass die Chlorüre und Nitrate der Alkalien und Chlormagnesium die Löslichkeit des Gypses erhöhen, eine gesättigte Lösung mehr als eine verdünnte, die Nitrate mehr als die Chlorüre. Der Unterschied zwischen Kalium- und Natriumchlorür ist gering; ebenso zwischen Kalium- und Natriumnitrat. Die Ammoniumsalze weichen davon ab.

Gesättigte Lösungen	Chlorkalium	1 Gr. Gyps lösl. in	162 Cc.	bei	8.0° C.
	Chlornatrium	1 - - -	147 -	-	8.5° C.
	Chlorammonium	1 - - -	93 -	-	12.5° C.

Chlorammonium löst also mehr.

Gesättigte Lösungen	Kaliumnitrat	1 Gr. Gyps lösl. in	94 Cc.	bei	13.5° C.
	Natriumnitrat	1 - - -	92 -	-	8.5° C.
	Ammoniumnitrat	1 - - -	320 -	-	8.5° C.
1/4.5 gesätt. Lösg.	Ammoniumnitrat	1 - - -	54 -	-	13.5° C.

Es ist bemerkenswerth, dass eine $^1/_{4.5}$-gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat mehr löst als eine gesättigte und die Wirkung einer $^1/_{13.5}$-gesättigten Lösung dazwischen steht, indem bei den anderen Nitraten und Chlorüren die Löslichkeit mit dem Salzgehalt zunimmt.

Die Sulfate von K, Na, H_4 N, Mg haben einen anderen Einfluss auf die Löslichkeit von Gyps als die Chlorüre und Nitrate.

Gesättigte Lösung:

$K_2 SO_4$ (bei 13.5°) löst nur wenig Gyps, viel weniger als Wasser. 1 Gr. Gyps in etwa 2000 Cc. Flüssigkeit.

$Mg SO_4$ löst keinen Gyps bei 14.5° C.

$Na_2 SO_4$ löst bei 10° ebensoviel als Wasser und hat deshalb keinen Einfluss.

$(H_4 N)_2 SO_4$ (bei 9°) löst nur wenig mehr als Wasser und hat nur geringen Einfluss auf die Löslichkeit; eine $\frac{1}{10}$-gesättigte Lösung ist in dieser Hinsicht noch weniger verschieden von Wasser.

Nieuwediep, im Februar 1877.

---

90. A. Christomanos: Zur Constitution der Chromeisensteine.
(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 26. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach mehr als zweihundert während der letzten Jahre in meinem Laboratorium ausgeführten Analysen orientalischer Chromite bin ich zu glauben veranlasst, dass dieselben der Hauptsache nach aus einer Verbindung wechselnder Mengen von Eisenoxydul- und Chromoxyd-Molekülen zusammengesetzt sind, oder dass vielmehr der Constitution derselben durch die allgemeine Formel $R_3 O_4$, in welcher R_3 aus variablen aber dennoch einer gewissen Gesetzmässigkeit Folge leistenden Quantitäten von $\overset{II}{Fe}$ und $\overset{VI}{Cr_2}$ gebildet ist, nicht immer der richtige Ausdruck verliehen wird, während die bei der Analyse fast stets gefundenen Mengen von Thonerde, Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure nur zufällige Bestandtheile bilden und nicht zur Constitution selbst gehören, obwohl auch die Möglichkeit, ja nach den competentesten Autoritäten die Gewissheit, nicht ausgeschlossen bleiben darf, dass die Metalle $\overset{II}{Fe}$ und $\overset{IV}{Cr_2}$ in manchen Varietäten eine partielle Ersetzung erleiden.

Nach Rammelsberg[1]) sind die bei den Analysen reiner Chromite gefundenen Mengen von Eisenoxyd, Magnesia und Thonerde Bestandtheile von isomorphen Mischungen, deren Atomverhältnisse nicht immer in einem determinirten Zahlenverhältnisse stehen, während

[1]) Handbuch der Mineralchemie II. 2. Aufl. pag. 143.

das Atomverhältniss der Metallradikale zu dem des Sauerstoffs durchweg wie 1 : 1.3 ist, woraus ebenfalls die allgemeine Formel $R_2 O_4$ resultirt. Zu ganz derselben Ansicht gelangt auch E. Péligot[1]), der nur das Eisenoxydul und das Chromoxyd als zur chemischen Constitution gehörig, die übrigen Bestandtheile aber als accessorisch betrachtet, während J. Clouet[2]) die Behauptung aufstellt, die Chromite seien als Eisen- oder Manganoxyde zu betrachten, in welchen das Metall durch Eisenoxydul, der Sauerstoff aber durch Chromoxyd ersetzt ist! Auch er berücksichtigt nur FeO und Cr_2O_3 als zur Constitution des Chromits gehörig und betrachtet die übrigen Bestandtheile als der Gangart zukommend, die denn auch meistens aus Serpentin, Olivin und Mineralien aus deren Gruppen besteht.

Folgende Analysen dienten mir zur Feststellung meiner Behauptung. Ich führe dieselben mit der Bezeichnung des Fundortes der betreffenden Erze an, um zugleich auf die geographische Verbreitung dieses Minerals im Süden Europa's hinzuweisen.

1) Südwestabbhang des Berges Hymettus, 1½ Stunde östlich von Athen; nestartiges Vorkommen in schwarzgrünem Serpentin. Sehr spärlich; wird nicht ausgebeutet. Eingesprengt.
2) Ueber dem Kloster Daphne, westl. v. Athen. Sporadisches Vorkommen in Spatheisenstein und dichtem Kalkstein. Derb, eingeschlossen.
3) Tanagra, Kloster in Böotien unweit Theben. Gangartiges Vorkommen in edlem Serpentin. Dicht, schwarz, glänzend. Bauwürdig.
4) Sagmata, Kloster unweit Theben. Gangartig in Serpentin eingesprengt. Abbauwürdig.
5) Vrysi in Phthiotis. Grosser Ausbiss in Serpentin. Braunschwarz, dicht, bröckelnd.
6) Peky in Phthiotis (Nordgriechenland).
7) Lokris. Grosses Vorkommen, steinbruchartig, wo Serpentin von Brauneisenstein durchsetzt wird.
8) 9) und 10) Haziskos in Phthiotis. Gangartig, 3 Meter mächtig in dunklem Serpentin. Dichtes Agglomerat meist loser, schwarzer Krystalle.
11) Piräus, Salamis gegenüber. Sporadisch in Serpentin eingesprengt.
12) Salamis, dem alten Eleusis gegenüber; hier und da in dunklem Serpentin.
13) Perachora am Isthmus von Korinth.
14) Loutraki - - - -

[1]) Comptes rendus 1868. Tome 67. pag. 871.
[2]) Notice sur les Cromites de fer. Hâvre 1868 und Comptes rendus 1868. Tome 67. pag. 762.

15) Korinth, Umgegend.
16) Amphissa, unweit Dremiza.
17) Patras, fragmentarisches Vorkommen als Anflug oder Krusten zwischen Brauneisenstein und Serpentin.
18) Epidaurus, sporadisch im Serpentin.
19) Dryope - - -
20) Troezene - - -
21) Poros in Chloritschiefer und bröckligem Kalksteine, in Nestern.
22) Nauplia, sporadisch.
23) Kynouria, unmittelbar über bleiglanzführenden Kalkspath, im Serpentin und Chloritschiefer, doch nur in kleinen Spuren.
24) Gythion.
25) Cerigo, im Serpentin,
26) Kreta, aus Sphakia, im Serpentin.
27) Samos, eingesprengt in Serpentin.
28) Delos, - - Ophicalcit.
29) Syra, Spuren im Serpentin.
30) Andros, Südküste im Serpentin.
31) 32) Tinos, mächtige Nester im Serpentin u. dichtem Kalkstein.
33) Loukissia, Chalcis gegenüber, auf dem Festlande, im Serpentin und Schiefer.
34) Limue auf Euböa.
35) Papades auf Euböa, abbauwürdige, grosse Nester.
36a) 36b) Mourtia auf Euböa. 36b) Pissora, daselbst.
37) 38) Pyli und Kerasia auf Euböa.
39) Vatondos auf Euböa, sehr reichhaltig.
40) 41) Volo, sehr mächtig.
42) Olymp in Thessalien.
43) Polyhieron auf Halbinsel Kassandra in Macedonien.
44) Umgebung von Serres in Macedonien.
45) - - Thessalonik.
46) Jannina.
47) Albanien.
48) 49) Broussa in Kleinasien.
50) Smyrna.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Cr_2O_3	32.75	9.80	51.80	50.50	35.60	39.50	39.05
FeO	23.84	7.—	24.72	23.96	25.62	28.20	18.05
Al_2O_3	20.50	20.80	13.90	14.25	24.71	20.14	27.83
MgO	12.08	11.78	7.81	1.80	7.81	10.60	10.47
SiO_2	7.67	4.85	2.05	2.75	3.56	1.91	2.10
CaO	2.01	5.50	0.41	4.80	1.55	—	—
Fe_2O_3	—	2.72	—	0.97	—	—	0.85
CO_2	1.03	$FeCO_3$ 37.75	—	CO_2 0.75	CO_2 0.62	—	Mn_2O_3 1.45
	99.88	100.20	100.69	99.78	99.47	100.35	99.80

	8.	9.	9a.	10.	11.	12.	13.
Cr_2O_3	45.10	50.06	42.80	60.50	16.80	33.50	39.33
FeO	14.59	15.79	19.33	28.75	12.05	24.71	27.70
Al_2O_3	22.22	21.57	22.64	8.40	14.73	19.81	5.92
MgO	11.64	8.90	12.72	2.19	6.12	9.18	14.07
SiO_2	6.40	3.12	2.02	0.45	6.17	4.63	11.64
CaO	—	—	1.13	Spur	10.55	8.80	—
Fe_2O_3	—	—	—	—	29.06	Spur	0.75
	—	—	—	—	CO_2 2.27	CO_2 Spur	—
	—	—	—	—	H_2O 1.90	—	—
	99.95	99.44	100.64	100.29	99.65	100.63	99.42

	14.	15.	16.	17.	18.	19.
Cr_2O_3	38.12	34.75	42.51	19.82	43.40	43.70
FeO	27.40	16.81	40.40	18.20	20.56	21.27
Al_2O_3	7.70	22.79	nicht bestimmt	nicht bestimmt	11.53	10.23
MgO	16.22	13.65	„	„	21.06	15.25
SiO_2	8.53	9.43	„	„	4.87	5.42
CaO	—	2.02	—	—	—	Spur
Fe_2O_3	1.06	CO_2 0.90	—	—	Spur	Mn_2O_3 1.95
	98.73	100.35	—	—	101.42	100.32

	20.	21.	22.	23.	24.	25.
Cr_2O_3	43.23	44.81	43.50	4.74	21.16	31.20
FeO	20.90	21.41	20.92	2.30	11.10	14.79
Al_2O_3	9.60	9.69	20.15	30.17	Spur	0.48
MgO	12.85	11.89	7.77	17.27	10.60	10.92
SiO_2	6.95	5.50	6.92	26.01	12.04	11.30
CaO	4.70	5.74	Spur	13.26	24.36	—
Fe_2O_3	—	—	—	—	Spur	27.72
CO_2	0.88	1.25	—	CO_2 u. H_2O 4.45	CO_2 18.14	Mn_2O_2 4.18
	—	—	—	—	H_2O 3.06	—
	99.03	100.29	99.26	98.20	100.46	100.59

	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.
Cr_2O_3	26.40	51.50	17.73	21.22	47.50	54.00	45.32
FeO	12.92	22.75	16.81	20.15	45.22	18.08	23.97
Al_2O_3	unbest.	6.14	3.85	unbest.	3.33	11.14	10.72
MgO	„	17.05	25.40	„	4.27	7.04	6.28
SiO_2	„	3.56	26.70	„	—	7.30	12.42
CaO	—	—	7.20	„	—	$CaCo_2$ 2.44	Spur
Fe_2O_3	—	—	CO_2 2.80	$FeCO_3$ 17.95	—	—	—
	—	100.—	100.49	—	100.32	100.—	98.71

	33.	34.	35.	36.	36 a.	37.	38.
Cr_2O_3	37.31	47.39	52.59	47.66	61.50	55.84	42.60
FeO	35.12	23.17	24.72	34.87	18.95	24.80	19.62
Al_2O_3	17.00	8.71	5.88	8.93	13.45	2.06	10.97
MgO	3.08	14.23	12.62	2.88	5.31 (?)	7.21	15.27
SiO_2	2.82	6.20	3.90	5.53	0.775	9.52	9.31
CaO	Spur	—	Spur	—	—	—	2.20
Fe_2O_3	3.80	—	Spur	Spur	—	—	Spur
Mn_2O_3	1.12	—	—	—	—	—	—
	100.25	99.70	99.71	99.87	99.985	99.43	99.97

	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.
Cr_2O_3	54.42	44.79	43.20	43.80	52.12	17.88	50.80
FeO	24.88	31.85	30.62	31.55	16.76	5.60	15.92
Al_2O_3	7.85	19.14	21.12	23.84	11.01	1.12	11.87
MgO	9.92	3.00	3.18	0.77	17.45	28.71	15.72
SiO_2	4.41	2.06	2.31	—	2.60	9.82	4.90
CaO	—	—	Spur	Spur	—	2.10	—
Fe_2O_3	—	—	„	—	—	CO_2 35.05	—
	101.48	100.84	100.33	99.96	99.94	100.28	99.21

	46.	47.	48.	49.	50.
Cr_2O_3	52.88	53.90	54.55	56.70	55.50
FeO	24.27	25.60	25.75	26.90	26.25
Al_2O_3	3.02	17.75	11.82	2.53	4.82
MgO	6.72	2.03	6.04	12.37	10.58
SiO_2	12.95	0.86	1.95	2.04	2.62
CaO	Spur	—	—	—	0.60
Fe_2O_3	1.22	—	Spur	—	Spur
	100.06	100.14	100.12	100.54	100.37

Berechnet man das Verhältniss der Metallatome zum Sauerstoff, so ergibt sich aus allen obigen Resultaten die Formel R_3O_4. Dabei brauchen, um dasselbe Verhältniss zu erzielen, die Kieselsäure und die Carbonate nicht etwa weggelassen werden, obwohl Niemand behaupten darf, dass dieselben zur Constitution der Chromeisensteine hinzugehören. Diese Formel nun als allgemeine Constitutionsformel der Chromite anzusehen und die Anwesenheit des gesammten Magnesium-, Calcium- und Aluminiumgehaltes als durch Substitution des zweiwerthigen Eisens oder des sechswerthigen Doppelchromatoms hervorgerufen zu erklären, scheint mir nach obigen Resultaten gewagt oder wenigstens allzu allgemein gehalten.

Pulvert man das Chromerz auf's feinste und schlemmt es sodann, so hat man als Rückstand ein viel chromreicheres Pulver als das fort-

geschlemmte. Ja die ersten fortgewaschenen Partien bestehen nur aus Serpentin und einem meistens durch Säuren aufschliessbaren Silicate. Dabei ist im nativen Erze sowohl, wie auch im Schlemmrückstande desselben Erzes das Verhältniss zwischen Chromoxyd und Eisenoxydul ein constantes, während von der Thonerde, der Magnesia und der Kieselsäure ein grosser Theil abgeht.

Die mitgetheilten 52 Analysen habe ich unter 200 Analysen griechischer und kleinasiatischer Chromite herausgelesen. Sie sind eben die am besten stimmenden. Freilich sind dieselben zu theoretischen Untersuchungen nicht die geeignetsten, da sie meist zum Behufe der Ermittelung des Chromoxydgehaltes ausgeführt wurden und es sich dabei nur um die technische Verwerthung handelte. Da sie aber die durchschnittliche Zusammensetzung grösserer Partien der aus den verschiedenen Fundstätten gesammelten Erze sind und nachgewiesen worden ist, dass das Verhältniss des Eisenoxyduls zum Chromoxyde in den reinsten Krystallkörnern, wie im krassesten Gemische mit der tauben Gangart, stets constant ist, so glaube ich, dass die Schlussfolgerung aus diesen Resultaten, was wenigstens die südeuropäischen Chromite anbelangt, vielleicht doch nicht ganz unberücksichtigt zu bleiben verdiene.

Von den analysirten Chromitsorten haben folgende Nummern ein ganz untergeordnetes, sporadisches Vorkommen: No. 1, 2, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 44.

Folgende Nummern bezeichnen reichhaltigere Fundorte, die aber bis jetzt nicht abgebaut worden sind: No. 3, 4, 5, 13, 30, 33, 43, 45, 46, 47.

Folgende Nummern sind Chromite, die meist in Nestern oder Haufwerken vorkommen, seltener Lagerstätten mit bestimmter Fall- und Streichrichtung bilden und abbauwürdig sind und zum Theil schon in grösseren Partien meist nach England und Frankreich auf den Markt gebracht wurden: No. 6, 7, 8, 9, 10, 21, 31, 32, 34, 35, 36, 36a, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 48, 49, 50.

No. 8 und 9 und No. 9a und 10 sind zwei ganz verschiedene Chromitsorten, nach Zusammensetzung und äusserem Ansehen, die von derselben Gegend und fast von derselben Mine herstammen. No. 9 wurde durch längeres Pulvern und Schlemmen von No. 8 und No. 10 ebenso aus No. 9a erhalten. In beiden Sorten sind die Mengen von Chromoxyd und Eisenoxydul zwar verschieden, und darin fusst eigentlich ihr Unterschied; das geschlemmte Pulver jedoch, bei dem, wie man aus der Analyse sieht, die Anreihung wohl gelungen ist, hat genau dasselbe Verhältniss zwischen diesen beiden Bestandtheilen wie das ursprüngliche Erz. Damit soll aber nicht etwa gesagt sein, dass die Bestandtheile der Chromite auf mechanische Weise zu trennen seien, sondern nur, dass der grösste Theil der tauben Masse durch

Aufbereitung entfernbar sei. Dagegen sind die No. 9 und 10 fast reine Krystallkörner, die, wie die Analyse zeigt, ebenfalls Thonerde, Magnesia und Kieselsäure enthalten, nur aber eben viel weniger. So zwar, dass, wenn diese Körner wirklich kein Gemenge homogener Natur mehr repräsentiren, sondern eine chemische Verbindung nach der Formel $R_3 O_4$, das Vorhandensein von ferneren Molekülen derselben Bestandtheile in Form von accessorischen Bestandtheilen nicht ausgeschlossen zu werden braucht, oder dass es nicht streng gerechtfertigt erscheint, sämmtliche durch die Analyse gefundenen Bestandtheile eines noch so reinen Chromitmusters in eine bestimmte theoretische Formel zwängen zu wollen.

Ich glaube also behaupten zu dürfen, dass die Analysen der Chromite noch kein getreues Bild von der inneren chemischen Zusammensetzung derselben abgeben, sondern dass zwar im Allgemeinen der Chromiteisenstein den Typus des Magneteisensteins beibehält, dass ausser der nothwendigen Substitution des Eisens im Eisenoxydmoleküle durch Chrom auch andere zufällige Substitutionen nach Art der isomorphen Mischungen vorkommen, dass aber nicht die sämmtlichen gefundenen Mengen von Magnesium, Calcium und Aluminium als zur Constitution nach der Formel des Magneteisensteins ($R_3 O_4$) gehörig zu deuten seien.

Es genügt, einen Blick auf die angeführten Resultate zu werfen, um, was die beiden Hauptbestandtheile betrifft, zu verstehen, dass noch andere Mengenverhältnisse vorherrschen können, als nur die durch die Formel $R_3 O_4$ gebotenen.

Ist nun das Atomverhältniss der Metallradikale und des Sauerstoffs z. B. in den Analysen:

No. 9	=	1 : 1.32
- 11	=	1 : 1.316
- 36a	=	1 : 1.367
- 50	=	1 : 1.327 u. s. w.

woraus bei Betrachtung sämmtlicher Bestandtheile, was wir oben als unrichtig aufgestellt haben, die allgemeine Formel $R_3 O_4$ entspringt, so ist auch nicht zu läugnen, dass auch zwischen den $Fe O$- und $Cr_2 O_3$-Molekülen bestimmte quantitative Relationen bestehen.

Nach diesem Mengenverhältnisse betrachtet, lassen sich die von mir untersuchten Chromeisensteine in vier Kategorien eintheilen, je nachdem nämlich das Verhältniss der Chromoxydmoleküle zu den des Eisenoxyduls gleich 1 : 2, oder 2 : 3, oder 1 : 1, oder 3 : 2 ist.

Das Verhältniss 1 : 2, d. i. die Formel $Cr_2 O_3 + 2 Fe O$ kommt folgenden Chromiten zu: No. 16, 17, 28, 29, 30.

Die Formel 2 : 3 d. i. $2 Cr_2 O_3 + 3 Fe O$ beanspruchen No. 1, 2, 5, 6, 11, 12, 13, 14, 36, 40, 41, 42.

Die Formel 1 : 1 oder $Cr_2O_3 + FeO$ die No. 3, 4, 7, 9a, 10, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 32, 34, 35, 37, 38, 39, 46, 47, 48, 49, 50.

Die Formel 3 : 2 oder $3Cr_2O_3 + 2FeO$ die No. 8, 9, 31, 36a, 43, 44, 45.

Dass dieses Verhältniss ein constantes bei einem und demselben Chromite ist, davon geben die Analysen sub No. 9 und 10 ein sprechendes Zeugniss. Interessant ist dabei, dass man dieses Verhältniss bei geographisch nachbarlichen Chromitablagerungen in der Regel eingehalten findet; merkwürdig aber ist überdies, dass man manchmal, wie z. B. auf dem Gute Haziskos in Phthiotis, wo die beiden Chromitsorten 8, 9 und 9a, 10 an zwei nicht 500 Meter entfernten Punkten auftreten, in einer und derselben Chromitablagerung so chemisch differente Varietäten dicht neben einander findet. No. 8, 9 enthält Cr_2O_3 und FeO im Verhältnisse 3 : 2, während das von No. 9a, 10 = 1 : 1 ist.

Um die angeregte Frage mit Bestimmtheit zu entscheiden, müsste man eben Krystalle haben.

Athen, den 12. Februar 1877.

---

91. Otto N. Witt: Zur Geschichte des Chrysoïdins.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wie ich aus dem mir soeben zugekommenen Hefte No. 2 dieser Berichte ersehe, hat Hr. A. W. Hofmann in der Sitzung der Gesellschaft eine Mittheilung über „einen neuen orangerothen Farbstoff", das Chrysoïdin, veröffentlicht. Hr. Hofmann hat in der Literatur keine Angaben über diesen Körper finden können und hat ihn nach einigen Versuchen als Diamidoazobenzol erkannt.

Ich mache mir ein Vergnügen daraus, Hrn. Hofmann's Arbeit durch Mittheilung einiger geschichtlicher Daten zu ergänzen.

Das Chrysoïdin ist von mir im Januar 1876 dargestellt und gleich darauf dessen Bereitung im Grossen in den Anilinfarbenfabriken der HH. Williams, Thomas & Dower in Brentford und Fulham bei London eingeführt worden, wo dasselbe seit April vorigen Jahres regelmässig fabricirt worden ist. Das im Handel befindliche Produkt besteht indessen nicht, wie Hr. Hofmann angiebt, aus grossen, gut ausgebildeten Krystallen, sondern aus einem feinen Krystallpulver. Die von Hrn. Hofmann untersuchten Krystalle sind von uns zur Vertheilung an wissenschaftliche Autoritäten und für Ausstellungszwecke bereitet worden.

Seit seiner ersten Bereitung habe ich das Chrysoïdin auch von

wissenschaftlicher Seite studirt und eine Reihe von Derivaten und Analogen dargestellt.

In der Ausstellung wissenschaftlicher Apparate und Produkte in South Kensington, mit der bekanntlich Hr. Hofmann in Verbindung stand, befindet sich seit ihrer Eröffnung eine Schale mit den prachtvollen Krystallen des reinen salzsauren Chrysoïdins, ausgestellt von den Herren Williams, Thomas & Dower, und in dem Catalog dieser Ausstellung, der durch die interessanten kleinen Abhandlungen, die er enthält, gewiss eine bleibende Stellung in der chemischen Literatur einnehmen wird, ist das Produkt durch eine kurze Skizze seiner chemischen Eigenschaften und die Nennung meines Namens als den des Erfinders gekennzeichnet. Durch diese Handlungsweise glaubten wir genugsam angedeutet zu haben, dass wir unser neues Produkt nicht blos von der rein praktischen Seite betrachteten und wir glaubten hoffen zu dürfen, uns dadurch das übliche Prioritätsrecht gewahrt zu haben.

Im Herbste 1876 sandte ich an Hrn. Liebermann in Berlin auf dessen Ersuchen für den deutschen Bericht über die South Kensington Exhibition eine genaue Mittheilung über die Eigenschaften unseres Farbstoffes und die seiner Derivate, sowie Muster der hauptsächlichsten derselben.

Ich muss hier erwähnen, dass auch Hr. Caro in Ludwigshafen im Anschluss an seine und Griess's schöne Arbeit über das Triamidoazobenzol das Chrysoïdin bereitet und auf seine färbenden Eigenschaften untersucht hat.

Ich gedenke in einiger Zeit der Gesellschaft eine genaue Zusammenstellung über die von mir studirten Eigenschaften und Derivate des Chrysoïdins vorzulegen. Inzwischen werden diejenigen Herren, zu deren Kenntniss diese Notiz gelangt, mich zu Dank verpflichten, wenn sie mir die Ausarbeitung der von mir dargestellten und in wissenschaftlichen Kreisen als solche angezeigten Produkte für so lange Zeit überliessen, als billigerweise von einem geschäftlich vielfach an wissenschaftlicher Arbeit verhinderten Chemiker zur Ausführung seiner Untersuchungen verlangt werden darf.

Brentford bei London. Star Chemical Works, 15. Febr. 1877.

---

92. Arno Behr: Ueber das Vorkommen von Aconitsäure im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker.

(Verlesen in der Sitzung von Herrn Scheibler.)

Eine Reihe ausgezeichneter Untersuchungen hat uns über die meisten Bestandtheile des Rüben-saftes und -rohzuckers aufgeklärt und das Vorkommen von so wohl definirten organischen Stoffen wie

Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Asparaginsäure, Asparagin, Betain, Arabinsäure, Dextran zusammen mit Zucker kennen gelehrt. Dagegen ist man über die Natur der den Zucker im Zuckerrohrsaft und Colonialrohzucker begleitenden organischen Substanzen noch fast völlig im Unklaren. Von neueren Arbeiten über diesen Gegenstand ist mir nur die werthvolle Untersuchung von Icery bekannt, welche sich auf das Vorkommen gewisser, wenig definirter, eiweissartiger Stoffe im frischen Zuckerrohrsafte erstreckte. Von älteren Angaben ist hier nur die von Payen zu erwähnen, der im reifen Otahaiti-Zuckerrohr neben eiweissartigen, fetten, färbenden und anderen Stoffen Oxalsäure, Essigsäure und Aepfelsäure fand.

Es schien mir nun von grossem theoretischen sowohl wie praktischem Interesse diese organischen Begleitstoffe des Zuckers im Colonialrohzucker näher zu studiren. Was zunächst das Vorkommen der Oxalsäure betrifft, so kann ich dasselbe nur bestätigen. Ich habe diese Säure in Rohzucker des verschiedensten Ursprungs nach folgendem Verfahren leicht nachweisen können. Circa 200 Gr. Rohzucker werden in wenig Wasser gelöst und bis zum Entstehen eines starken flockigen Niederschlages mit Alkohol versetzt. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, in wenig schwacher Salzsäure gelöst und filtrirt. Zusatz von essigsaurem Ammoniak lässt dann mehr oder minder rasch den charakteristischen Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstehn.

Zur näheren Untersuchung schien mir ein Material sehr geeignet, das unter dem Namen Melado in grossen Mengen von Westindien hier eingeführt wird. Es ist einfach stark eingedickter Zuckerrohrsaft, der in grosse Fässer gegossen wird und hierin durch Auskrystallisiren von Zucker grösstentheils erstarrt. Er enthält also alle wesentlichen Bestandtheile des Rohrsaftes mit Ausnahme der durch die Defecation daraus entfernten und der durch das Einkochen veränderten oder neu entstandenen Stoffe. Um die Nichtzuckerstoffe mehr zu concentriren wurde in einer Centrifuge der Syrup von den Zuckerkrystallen getrennt und ersterer allein in Arbeit genommen. Derselbe wurde stark verdünnt, etwas mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Blei gefällt. Der gut filtrirende, kleinflockige Niederschlag wurde gut ausgewaschen und in Wasser suspendirt mit H_2S zersetzt. Die Säure im Filtrat von PbS wurde nach Verjagung von H_2S zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt, stark concentrirt und dann die andere Hälfte zugefügt. Bei mässiger Concentration krystallisirte ein saures Ammoniaksalz in warzigen Krusten, das durch Waschen mit 50procentigem Sprit von der dunkeln Mutterlauge leicht befreit werden konnte. Dieses Salz, mehrfach umkrystallisirt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der

Aether hinterliess beim Verdunsten die Säure als schneeweisse Substanz, bestehend aus warzenförmig gruppirten, sehr kleinen Nadeln.

Die bei 100° C. getrocknete Säure schmolz bei 172—173° C. und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.6523 Gr. gaben 0.9849 Gr. CO_2
0.2002 Gr. H_2O

entsprechend:

		Berechnet für $C_6H_6O_6$.
H	3.41 pCt.	3.45 pCt.
C	41.18 -	41.38 -

Das Kalksalz, aus der Säure durch Sättigen mit $CaCO_3$ dargestellt, wurde bei langsamem Abdampfen in kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten.

0.8521 Gr., lufttrocken, hinterliessen bei Veraschung mit H_2SO_4 0.6096 Gr. $CaSO_4$ entsprechend: 21.04 pCt. Ca.

0.6426 Gr. derselben Probe verloren bis 280° C. erhitzt 0.1161 Gr. H_2O entsprechend: 18.07 pCt.

Berechnet für $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$.
Ca 21.05 pCt.
H_2O 18.94 -

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Lösung des sauren Ammoniaksalzes mit Ammoniak neutralisirt und heiss mit $AgNO_3$ gefällt. Der dickflockige Niederschlag verwandelte sich beim Trocknen auf dem Filter in ein krystallinisches Pulver, bestehend aus mikroskopischen Täfelchen. Das Salz zersetzte sich im Tiegel bei mässigem Erhitzen unter Feuerscheinung und starkem Aufblähen.

0.5055 Gr. bei 100° C. getrocknet hinterliessen 0.3294 Gr. Ag entsprechend: 65.16 pCt.

Berechnet für $C_6H_3O_6Ag_3$.
Ag. 65.45 pCt.

Wurde das Silbersalz aus dem Ammoniaksalz ohne vorhergehende Neutralisation dargestellt, so blieb es flockig und gab bei der Analyse zu wenig Silber, z. B. 64.61, 64.67, 64.74 pCt. Ag. Es scheint dann eine Beimengung von saurem Silbersalz zu enthalten.

Das zur Reindarstellung der Säure benutzte, mehrfach umkrystallisirte Ammoniaksalz zeigte folgenden Ammongehalt.

0.3356 Gr., lufttrocken, gaben 0.3979 Platinsalmiak entsprechend: 9.03 pCt. NH_3.

Berechnet für $C_6H_5O_6 . NH_4$.
NH_3 8.90 pCt.

Wenn ich nun auch nach diesen Analysen nicht daran zweifeln konnte, wirklich Aconitsäure unter den Händen zu haben, so blieb doch noch ein Widerspruch aufzuklären. Der Schmelzpunkt der Aconitsäure findet sich in den Lehrbüchern zu 140° C. angegeben; die Säure,

welche ich analysirte schmolz bei 172—173° C. Ich stellte mir daher nach bekannten Methoden Aconitsäure sowohl aus Citronensäure als auch aus dem wässrigen Extract von *Aconitum napellus* dar. Die durch das saure Ammoniaksalz gereinigte Säure aus Citronensäure schmolz unter Zersetzung bei 168—169° C. Das daraus dargestellte Kalksalz verlor bei 280° C. 18.54 pCt. H_2O und enthielt 20.90 pCt. Ca. Eine andere Portion Säure, durch das saure Ammoniak- und das Kalksalz gereinigt, schmolz erst bei 187° C.

Die Säure, aus Aconitum, durch das saure Ammoniaksalz gereinigt, schmolz bei 165° C.

Man sieht hieraus, dass der bisher angenommene Schmelzpunkt für Aconitsäure entschieden zu niedrig ist. Gleichwohl ist es schwer den wahren Schmelzpunkt anzugeben, da die Säure sich beim Schmelzen zersetzt. Der Schmelzpunkt der am besten gereinigten Substanz wurde bei 187—188° C. gefunden. Was den Gehalt des Melado an Aconitsäure betrifft, so fand ich bei einer Operation, wo ich die Ausbeute bestimmte, ohne den Verlust durch Umkrystallisiren des sauren Ammoniaksalzes und die sonstigen Manipulationen in Anschlag zu bringen 0.149 pCt. Säure im Melado.

Nachdem die Natur der Säure einmal erkannt war, war es leicht sie in anderen Produkten nachzuweisen. So enthielt das an organischen und unorganischen Salzen reiche Absüsswasser der Knochenkohlefilter der Raffinerie beträchtliche Mengen davon. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 171—172° C.

Gewisse Rohzucker, die in Cuba aus eingedickter Melasse dargestellt waren, gaben mit Wasser eine eigenthümlich trübe Lösung. Das Mikroskop zeigte, dass diese Trübung verursacht wurde durch kleine, hübsch ausgebildete Krystalle, scheinbar Rhomboëder. Bei der Verarbeitung dieser Zucker sammelten sich die Krystalle in grosser Menge in den Sackfiltern an, welche die rohe Zuckerlösung zur Abgabe mechanischer Unreinigkeiten zu passiren hat. Durch Waschen und Schlämmen waren die Krystalle ziemlich rein zu erhalten und erwiesen sich als aconitsaurer Kalk. Derselbe ist, einmal auskrystallisirt ungemein schwer in Wasser löslich. Ich benutzte diese Gelegenheit um eine grössere Menge der Säure in möglichst reinem Zustande darzustellen, der Schmelzpunkt derselben war 187—188° C.

Wenn es nach diesem Allen auch wahrscheinlich war, dass die in verschiedenen Zuckern gefundene Aconitsäure ein wirkliches Produkt der Zuckerrohrpflanze und normal im Safte enthalten sei, so war doch der Einwurf möglich, sie könne durch Gährung oder durch die Behandlung mit wenig Aetzkalk, welcher der Saft vor dem Einkochen meistens unterworfen wird, entstanden sein. Dass durch die Einwirkung von Kalk auf Invertzucker, woran man zunächst denken kann, keine Aconitsäure entsteht, davon habe ich mich durch directe

Versuche überzeugt. Andrerseits ist mir durch die freundliche Vermittelung des Hrn. Matthiessen frischer, mittelst Phenol conservirter Zuckerrohrsaft von Cuba zugegangen, aus welchem ich durch das Blei- und saure Ammoniaksalz die Säure in ihrer charakteristischen Form leicht abscheiden konnte. Leider ging die reinste Portion, ehe ich sie vollständig untersuchen konnte, durch einen Unfall verloren. Eine kleine Menge weniger reiner Substanz zeigte den Schmelzpunkt 167° C.

Zum Schluss möchte ich nur noch darauf hinweisen, wie der Citronensäure, dem normalen Begleiter des Zuckers in der Zuckerrübe, die Aconitsäure im Zuckerrohr entspricht. Beide Säuren, nur durch ein H_2O von einander unterschieden, enthalten im Molekül 6 Atome Kohlenstoff wie die Componenten des Rohrzuckers. Ihr Auftreten wird also wahrscheinlich in einem nahen Zusammenhange mit dem des Zuckers stehen. Die folgenden Formeln zeigen die nahen Beziehungen dieser Stoffe:

$C_6H_6O_6$ Aconitsäure
$C_6H_8O_7$ Citronensäure $C'_6H_{12}O_6$ Zucker.

Jersey City, Januar 1877.

F. O. Matthiessen & Wiechers' Zuckerraffinerie.

---

93. Adolf Baeyer: Ueber das Furfurol.

Erste Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung über die Condensationsprodukte der Aldehyde mit den Phenolen [1]) habe ich angegeben, dass das Furfurol mit Resorcin und Pyrogallussäure grün gefärbte Substanzen liefert, welche in ihrem Verhalten an die Farbstoffe des Chlorophylls erinnern. Diese Bemerkung hat bei den Botanikern Beachtung gefunden und Sachsse [2]) hat das Spectrum des Furfurolfarbstoffes mit dem des Chlorophylls verglichen, wobei sich eine gewisse Aehnlichkeit zwischen denselben herausgestellt hat. Ebenso hat sich Wiesner [3]) eingehend mit dieser Frage beschäftigt.

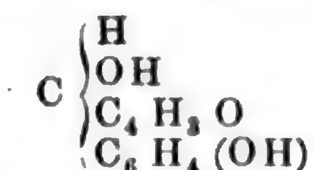
In Folge dessen ist im hiesigen Laboratorium das Studium der Phenolcondensationen mit einfachen Aldehyden und Acetonen in umfassenderer Weise in Angriff genommen, und zu gleicher Zeit die für das Verständniss jener Reaction ebenso nothwendige Untersuchung

---

[1]) Diese Ber. V, S. 26.
[2]) Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteïnsubstanzen. Leipzig, 1877, S. 8.
[3]) Die Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze. Wien, 1877.

über die noch so wenig aufgeklärte Natur der Furfurolgruppe, deren erste Resultate hier mitgetheilt werden sollen, unternommen worden. Hierbei wurde zunächst die Frage zu beantworten gesucht, ob die grüne Färbung bei der Furfurol-Phenolcondensation von der Anwesenheit des Phenols bedingt ist oder nicht.

Reines Furfurol wird durch concentrirte Salzsäure nicht verändert, auf Zusatz eines Phenols tritt eine blaue Färbung auf, die nach dem Verdünnen mit Alkohol einer mehr oder weniger beständigen grünen Platz macht. Nach den Erfahrungen, welche bei den Aldehydcondensationen gemacht sind, kann ein einfaches Condensationsprodukt zwischen Furfurol und einem Phenol aller Wahrscheinlichkeit nach nicht gefärbt sein. Nimmt man nun den einfachsten beobachteten Fall, dass 1 Furfurol sich mit 1 Phenol verbindet, so erhält man die Gruppe



$$C \begin{cases} H \\ OH \\ C_4 H_3 O \\ C_6 H_4 (OH) \end{cases}$$

aus der durch weitere Condensation oder Zersetzung der grün gefärbte Körper entstehen musste. Diese hypothetische Gruppe ist aber nichts anderes als ein phenolsubstituirter Furfuralkohol, und in der That giebt auch der Furfuralkohol mit Salzsäure eine grüne Färbung. Limpricht[1]) sagt zwar, dieser Alkohol wurde durch Säuren roth, sein Produkt ist aber der Darstellungsmethode nach offenbar unrein gewesen. Auf glatte Weise erhält man diesen Körper durch Einwirken von Natriumamalgam auf eine wässrige, mit Essigsäure stets ganz schwach sauer gehaltene Lösung von Furfurol. Die Flüssigkeit bleibt farblos und es scheidet sich nichts aus, beim Extrahiren mit Aether erhält man den Alkohol als einen Syrup, der im Exsiccator allmälig zu einem farblosen Firniss eintrocknet und mit Salzsäure benetzt sofort grün wird.

Wenn hierdurch nun auch erwiesen ist, dass das Auftreten einer grünen Färbung nicht von dem Vorhandensein eines Phenols abhängig ist, so eignet sich der Furfuralkohol doch schwerlich zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes, weil derselbe sich, ähnlich aber noch leichter als das Saligenin, sowohl mit den eigenen als auch fremden Molekülen zu höchst complicirten Verbindungen condensirt.

Im Kampfe mit diesen Schwierigkeiten wurde ich durch die Notiz von Tiemann und Herzfeld[2]) auf die Perkin'sche Zimmtsäurereaction aufmerksam gemacht und erhielt mittelst derselben sofort die merkwürdigsten Resultate, durch deren Veröffentlichung ich Hrn. Perkin nicht zu nahe zu treten hoffe, weil ich mich seines ausge-

---

[1]) Ann. 165, 300.

[2]) Diese Ber. X, S. 69.

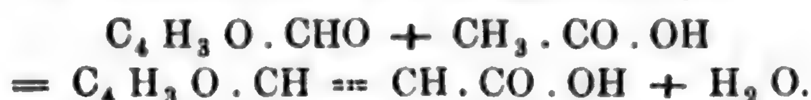
zeichneten Verfahrens zur Beantwortung von ganz anderen Fragen bedienen möchte.

Furfuracrylsäure.

1 Theil Furfurol wurde mit 2 Theilen essigsaurem Natron und 4 Theilen Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die etwas dunkel gewordene Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse, welche sich in warmer Sodalösung beinahe vollständig löst. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich aus der Lösung ein reichlicher, aus grossen, gelblichen Nadeln bestehender Niederschlag ab, dessen Menge der des angewendeten Furfurols beinahe gleich kommt. Mit Thierkohle gereinigt krystallisirt die Substanz beim Erkalten einer heissen, wässrigen Lösung in dünnen, mehrere Centimeter langen, farblosen, spröden Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_7 H_6 O_3$ besitzen. Die Formel verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	60.87	60.66
H	4.35	4.62.

Die Entstehung der Säure entspricht durchaus der Bildung der Zimmtsäure aus Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid:



$$C_4 H_3 O . CHO + CH_3 . CO . OH$$
$$= C_4 H_3 O . CH = CH . CO . OH + H_2 O.$$

Bezeichnet man die Gruppe $C_4 H_3 O$ mit dem Namen „Furfur“, so ist die neue Substanz die Furfuracrylsäure.

Die der Salicylsäure isomere Säure riecht zimmtartig, schmilzt bei 135° und ist leicht ohne Zersetzung auch schon mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (circa 500 Th.), in heissem leichter und krystallisirt beim Erkalten der Lösung sofort. Die Furfuracrylsäure wird durch conc. Salzsäure mit grüner Farbe gelöst, welche ziemlich beständig ist. Auch conc. Schwefelsäure giebt damit ein grünes Condensationsprodukt. Mit Natriumamalgam in wässriger Lösung behandelt giebt sie

Furfurpropionsäure.

Diese Säure ist in Wasser weit leichter löslich. Durch Aether daraus extrahirt, bleibt sie beim Verdunsten desselben als farblose, krystallinische Masse zurück, die schon bei circa 50—51° schmilzt und den eigenthümlichen Geruch der Furfuracrylsäure in verstärktem Maasse besitzt. Die Formel $C_7 H_8 O_3$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	60.0	60.13
H	5.71	5.82

entsprechend der Constitution: $C_4 H_3 O . CH_2 . CH_2 . CO . OH$.

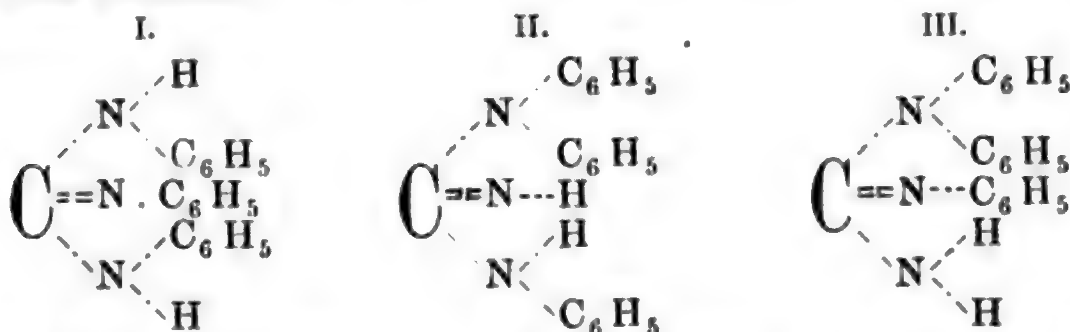
Die Furfurpropionsäure wird durch Salzsäure gelb gefärbt und giebt beim Erwärmen damit eine rothgelbe Lösung, welche eine neue, nicht flüchtige Säure enthält, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.

München, 23. Februar 1877.

94. W. Weith: Zur Kenntniss des Carbotriphenyltriamins.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Von dem Guanidin lassen sich bekanntlich [1]) drei triphenylirte Derivate ableiten:



Während das von Schröder und mir [2]) aus Cyananilid und Diphenylamin dargestellte β-Triphenylguanidin nach II constituirt ist, wurde bisher dem durch manigfache Reactionen aus Diphenylsulfoharnstoff und Diphenylharnstoff entstehenden α-Triphenylguanidin Formel I beigelegt. Dieselbe Constitution sollte aber der Bildungsweise nach dem von A. W. Hofmann [3]) durch Einwirkung von $C.Cl_4$ auf Anilin erhaltenen Carbotriphenyltriamin zukommen. Immerhin war es recht wohl denkbar, dass unter den Versuchsbedingungen (30stündiges Erhitzen auf 170—180° eine Wanderung von Phenylresten statt habe und so eine Verbindung von Formel II oder III sich bilde. Eine solche Umlagerung würde ihr Analogon in der Bildung von Diphenylamin aus salzsaurem Anilin finden. Es schien mir deshalb von Interesse einige Versuche zur Feststellung der Constitution der Base auszuführen.

Das Carbotriphenyltriamin wurde genau nach den Angaben des Entdeckers dargestellt und es stimmen die von mir gemachten Beobachtungen vollständig mit denen Hofmanns überein. Den Schmelzpunkt der wiederholt aus Benzol schliesslich aus Alkohol umkrystallisirten Base fand ich zu 195° (α-Triphenylguanidin schmilzt bei 143°).

Im Chlorhydrat wurden 11.25 pCt. HCl gefunden.

$$CN_3H_2(C_6H_5)_3.HCl$$

verlangt 11.28 pCt. Das Salz krystallisirt in lebhaft glänzenden, tafel-

[1]) V. Merz und W. Weith, Zeitschrift f. Chemie 1869, S. 591.
[2]) Diese Berichte VIII, S. 294.
[3]) Chem. Centralblatt 1858, S. 863.

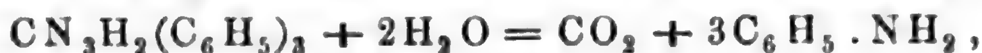
förmigen bis langprismatischen, farblosen Krystallen. Es löste sich leichter in Salzsäure als in Wasser (das Chlorhydrat des α-Triphenylguanidins verhält sich umgekehrt.) Die wässrige Lösung reagirt neutral (salzsaures α-Triphenylguanidin reagirt alkalisch) das Chlorhydrat schmilzt unter Bräunung bei ca. 280—282° und beginnt schon weit unter dieser Temperatur zu sublimiren.

Einwirkung der Salzsäure, des Kaliumhydrats und der conc. Schwefelsäure auf Carbotriphenyltriamin.

Ueber die Stellung der Phenylreste im Molekül des Carbotriphenyltriamins musste die Spaltung durch Säuren und Alkalien theilweisen Aufschluss geben. Unter Wasseraufnahme wird die Verbindung, welche die 3 Phenylreste auf 3 Stickstoffatome vertheilt enthält, nur Kohlensäure und Anilin liefern können, während die beiden übrigen Guanidine Kohlensäure, Ammoniak, Anilin und Diphenylamin entstehen lassen. Carbotriphenyltriamin wird durch etwa fünfstündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 190—195° vollständig zerlegt. Beim Oeffnen der Versuchsröhren entweicht reine Kohlensäure. Der grösstentheils strahlig krystallinisch erstarrte Röhreninhalt löst sich leicht rückstandlos in Wasser. Wird die wässrige Lösung, zur Isolirung etwa vorhandenen Diphenylamins, mit Aether ausgeschüttelt, und letzterer verdunstet, so hinterbleibt ein kaum sichtbarer Rückstand der mit Salpetersäure übergossen, keinerlei Färbung erzeugt. Diphenylamin entsteht somit bei dieser Reaction nicht. Ebensowenig lässt sich in der salzsauren Lösung eine Spur von Ammoniak nachweisen, dagegen enthält dieselbe reichliche Mengen von Anilin. Letzteres wurde durch den Siedepunkt (182°) sowie durch seine übrigen Eigenschaften und die bekannten Reactionen charakterisirt. Mit Phenylsenföl zusammengebracht, lieferte es aus Alkohol in grossen, glänzenden Blättern krystallisirendes Sulfocarbanilid vom richtigen Schmelzpunkt (145°).

Wie durch Salzsäure wird das Carbotriphenyltriamin auch durch Kaliumhydrat gespalten. Erhitzt man beide Verbindungen auf etwa 250°, so lässt sich als einzig wesentliches Reactionsprodukt auch hier (abgesehen von Kohlensäure) nur Anilin nachweisen. Das Anilin wurde in üblicher Weise nachgewiesen; im Platindoppelsalz wurden 33.34 pCt. Pt gefunden, berechnet 33.05 pCt. Die Reaction verläuft insofern etwas weniger glatt als die vorerwähnte, als bei derselben unverkennbar der Geruch nach Isocyanphenyl auftritt.

Beide Vorgänge finden ihren Ausdruck in der Gleichung:



$$\underset{\text{Carbotriphenyltriamin}}{CN_3H_2(C_6H_5)_3} + 2H_2O = CO_2 + 3C_6H_5.NH_2,$$

und es ist aus denselben zu schliessen, dass im Carbotriphenyltriamin

wie im α-Triphenylguanidin, die drei Phenylreste mit drei Stickstoffatomen in Verbindung stehen.

Diese Folgerung findet eine weitere Stütze in dem Verhalten des Carbotriphenyltriamins zu conc. Schwefelsäure. Während alle bisher von mir untersuchten Verbindungen, die den Rest des Diphenylamins $N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$ enthalten, sich in warmer Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe lösen,[1]) zeigt das Carbotriphenyltriamin diese Erscheinung nicht. Erhitzt man die Base mit conc. Schwefelsäure, so entsteht eine zunächst helle, später missfarbige Lösung, bei Steigerung der Temperatur entwickeln sich reichliche Mengen reiner, durch Kaliumhydrat vollständig absorbirbarer Kohlensäure. Die schwefelsaure Lösung enthält keine Spur der durch ihr Verhalten zu Kaliumchlorat so leicht zu erkennenden Diphenylaminsulfosäure, hingegen liefert sie beim Eingiessen in Wasser reichliche Mengen von Sulfanilinsäure, die unschwer in völlig reinem Zustande erhalten werden konnte.

Die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften des Carbotriphenyltriamins und α-Triphenylguanidins einerseits, die Identität der durch Salzsäure, Kaliumhydrat und Schwefelsäure entstehenden Zersetzungsprodukte andererseits liessen die Annahme zu, dass hier blos eine physikalische Isomerie vorliege. In diesem Falle war zu erwarten, dass eine der Basen sich in die andere umwandeln lasse. Zahlreiche in dieser Richtung angestellte und vielfach variirte Versuche blieben ohne Erfolg.

So wurde z. B. α-Triphenylguanidin genau den bei der Bildung des Carbotriphenyltriamins herrschenden Bedingungen — 30stündiges Erhitzen auf 170—180° — unterworfen, ohne dass eine wahrnehmbare Veränderung eintrat; ebenso wenig veränderte sich das Chlorhydrat des α-Triphenylguanidins, als man es 30 Stunden lang auf 170—180° erhitzte. Auch das Carbotriphenyltriamin liess sich unter keinen Umständen in sein Isomeres umwandeln.

Verhalten des Carbotriphenyltriamins bei der Destillation.

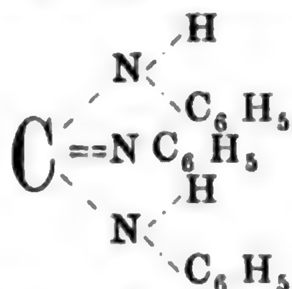
Von der Vermuthung ausgehend, das Carbotriphenyltriamin möchte mit dem α-Triphenylguanidin polymer sein, unterwarf ich es der Destillation in der auf Analogien gestützten Erwartung, α-Triphenylguanidin oder dessen Spaltungsprodukte zu erhalten. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt. Während α-Triphenylguanidin in der Hitze glatt in Carbodiphenylimid und Anilin zerfällt, die beim Er-

[1]) Diese Berichte VIII, S. 296.

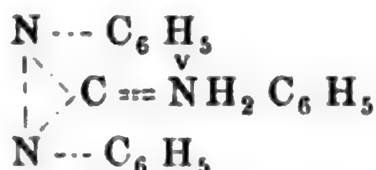
kalten wieder zur ursprünglichen Verbindung zusammentreten, erleidet das Carbotriphenyltriamin unter dem Einfluss höherer Temperatur grösstentheils eine tiefgreifende Veränderung. Neben der unveränderten Verbindung konnten als Produkte der Destillation, die schon gegen 200° beginnt, unzweifelhaft nachgewiesen werden: Anilin, Ammoniak, Blausäure, Diphenylamin und Benzonitril. Letzteres wurde durch alkoholisches Kali in Ammoniak und Benzoësäure (Schmelzpunkt 121°) übergeführt. Carbodiphenylimid und α-Triphenylguanidin liessen sich, obgleich auf das Sorgfältigste nach ihnen gesucht wurde, im Destillat nicht nachweisen.

Das Carbotriphenyltriamin schliesst sich in Bezug auf das Verhalten in der Hitze an das Diphenylguanidin an, welches allerdings zunächst in Tetraphenylmelamin [1]) übergehend, später die gleichen Zersetzungsprodukte liefert. [2])

Nach den mitgetheilten Versuchen ist eine Polymerie des α-Triphenylguanidins und Carbotriphenyltriamins, wenn auch nicht ausgeschlossen, so doch wenig wahrscheinlich. Seiner Bildungsweise und seinen Zersetzungen nach kann das Carbotriphenyltriamin wohl kaum anders denn als triphenylirtes, symetrisches Guanidin



aufgesetzt werden, während die entsprechenden Verhältnisse beim α-Triphenylguanidin eine andere als die bisherige Deutung zulassen. Bei einer früheren Gelegenheit habe ich [3]) u. A., gestützt auf die Dissociation des α-Triphenylguanidins in Anilin und Carbodiphenylimid für dasselbe eine den Ammoniumverbindungen entsprechende Formel aufgestellt — eine Formel, die mit keiner der auf das α-Triphenylguanidin bezüglichen Reactionen im Widerspruch steht. In der Isomerie des Carbotriphenyltriamins mit dem α-Triphenylguanidin glaube ich einen wesentlichen Grund für die Wahrscheinlichkeit der Constitution:



für das α-Triphenylguanidin zu erblicken. Bei Ausführung vorstehender

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Ber. VII, S. 1736.
[2]) Diese Ber. VIII, S. 915.
[3]) Diese Ber. IX, S. 819.

Versuche bin ich durch Herrn St. Grnčarewicz, namentlich durch Reindarstellung des Ausgangsmaterials, unterstützt worden; ich spreche ihm dafür meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, Februar 1877.

---

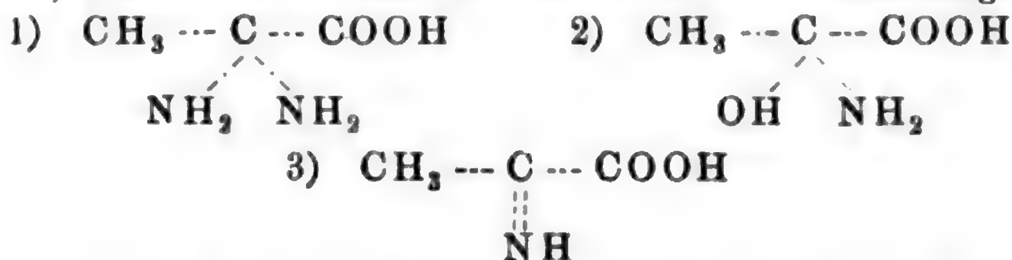
95. C. Böttinger: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Amidoderivaten auf Brenztraubensäure.

Mittheilung aus dem chemischen Institute zu Bonn.
(Eingegangen am 27. Februar.)

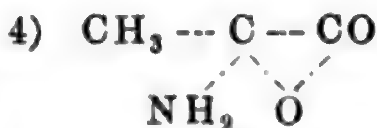
I. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Schon vor längerer Zeit habe ich begonnen, die Einwirkung von Ammoniak und substituirten Ammoniaken auf Brenztraubensäure zu studiren und bereits in diesen Berichten IX, 838 einige vorläufige Bemerkungen mitgetheilt. Betrachtet man in dem Schema:

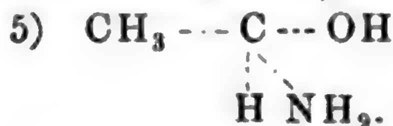
den Ausdruck für die Constitution der Brenztraubensäure, so ergeben sich schon bei oberflächlicher Betrachtung sehr bemerkenswerthe Resultate, indem man so nach Umständen zu den Verbindungen:



gelangen kann. Der dritte Fall ist aus dem zweiten durch Wegnahme von Wasser abgeleitet, eine Vornahme, welche indessen wahrscheinlicher in anderer Form stattfinden kann, so dass eine Verbindung von der Constitution:



bleibt. Diese Vorgänge werden complicirter, wenn man dem eigenthümlichen Verhalten der Brenztraubensäure, mit grösster Leichtigkeit Kohlensäure abzuspalten, Rechnung trägt. Der einfachste Körper, welcher auf diese Weise entstehen könnte, wäre Aldehydammoniak:



Ausser von mir ist das Verhalten der Brenztraubensäure gegen Amidoverbindungen von Grimaux untersucht worden. Dieser Forscher lässt Harnstoff in verschiedenen Mengenverhältnissen bei 100° auf Brenztraubensäure einwirken und constatirt die in Folge der Reaction stattfindende Entwickelung von Kohlensäure, ohne dass man

indessen einer Bezugnahme darauf in der Darlegung der bei der Untersuchung entstandenen Körper begegnet.

Gasförmiges Ammoniak wirkt so heftig auf Brenztraubensäure, dass eine von massenhafter Entbindung von Kohlensäure begleitete, schwer zu mässigende Erhitzung eintritt. Das Reactionsprodukt ist ein etwas zähflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit wieder saure Reaction annimmt, sich in Alkohol löst und durch Aether aus dieser Lösung in flüssigem Zustande abgeschieden wird. Nur in einem Falle konnte ich auf diese Weise eine sehr geringe Menge eines weissen Niederschlags ausfällen. Das Produkt konnte, wie angedeutet, zur Untersuchung nicht animiren, es wurde daher zur Entbindung des Ammoniaks mit Kalkhydrat behandelt. Das erzeugte Kalksalz bestand aus einem Gemenge von modificirt-brenztraubensaurem und essigsaurem Calcium, welche sich durch successives Behandeln mit Wasser und Alkohol trennen liessen.

Weniger heftig, aber gleichfalls unter Entbindung von Kohlensäure wirkt concentrirtes wässeriges Ammoniak auf Brenztraubensäure. Die Säure bleibt nahezu ungeändert. Beim Erwärmen findet indessen energischere Reaction statt, doch war mir es auch in diesem Falle unmöglich, irgend ein Einwirkungsprodukt in erheblicherer Menge und in zur Untersuchung geeignetem Zustande zu erhalten. Anders verhält sich die Sache, wenn man concentrirtes alkoholisches Ammoniak auf Brenztraubensäure einwirken lässt. Auch jetzt findet äusserst beträchtliche Wärmeentwickelung statt, die man am besten durch Kühlen dämpft. Von wesentlichem Nutzen ist die Anwendung der Vorsicht, die Säure in das Ammoniak fliessen zu lassen. Es entsteht ein weisser Niederschlag. Steigt die Temperatur zu hoch, so färbt sich derselbe leicht gelb und backt zusammen. In der alkoholischen Flüssigkeit bleibt ein Körper in Lösung.

Da ich fürchten musste, dass die erzeugten Substanzen durch Erwärmen leicht Veränderung erleiden könnten, so trennte ich die ammonikalische Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlag, wusch diesen mit Alkohol aus und löste ihn in kaltem Wasser. Die alkoholische und die wässerige Lösung wurden zum Verdunsten bei Seite gestellt.

Nach einiger Zeit schied die dickliche, gelb gefärbte, wässerige Flüssigkeit, deren Reaction schwach sauer war, einen krystallinischen Körper aus. Dieser wurde auf einen porösen Teller gebracht und auf diese Weise vom grössten Theil der Mutterlauge getrennt. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Auflösen in einer grösseren Menge dieses Lösungsmittels, erneuerte Concentration durch Einstellen in den Exsiccator, wurde ein in zu Drusen aufgehäuften Nädelchen krystallisirender Körper gewonnen. Derselbe wurde mittelst Filtriren von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet. In diesem Zustand bildet der Körper ein weisses, kreide-

artiges Pulver. Beim Erwärmen desselben mit Natronlauge entweicht Ammoniak, die Substanz enthält demnach Stickstoff. Die Analysen des Körpers führten zu folgenden Resultaten:

0.1573 Gr.	Substanz	lieferten	0.2752	Gr.	CO_2	entspr.	47.71	pCt.	C
-	-	-	0.0869	-	H_2O	-	6.14	-	H
0.1807	-	-	0.3143	-	CO_2	-	47.43	-	C
-	-	-	0.1019	-	H_2O	-	6.26	-	H
0.1346	-	-	0.1281	-	Pt	-	13.50	-	N.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachster Ausdruck die Formel n $(C_4H_6NO_2)$, welche die Werthe verlangt: C = 48 pCt.; H = 6 pCt.; N = 14 pCt.

Wie bereits oben angedeutet, besitzt der Körper saure Reaction. Er löst sich in Ammoniak. Fügt man zu dieser Lösung Salzsäure, so entsteht ein weisser, in kaltem Wasser fast ganz, in siedendem schwer löslicher Niederschlag. Derselbe entwickelt in vollkommen ausgewaschenem Zustande beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak, ist demnach eine Stickstoff haltende Säure. Dieselbe ist von ausserordentlich beständiger Natur.

Nachdem ich diese Verhältnisse sicher gestellt hatte, war es selbstverständlich mein Hauptziel, auf rasche und leichte Weise zu dieser Säure zu gelangen. Dies gelingt in überaus einfacher Art. Man hat nur nöthig, die wässerige Lösung des durch das alkoholische Ammoniak erzeugten Niederschlags auf dem Wasserbade abzudampfen, wobei man die Entwickelung von Ammoniak und Kohlensäure, sowie das Umschlagen der alkalischen in saure Reaction beobachten kann. Die anfänglich fast farblose Flüssigkeit wird bei diesem Vorgang stark gelb. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet dieselbe einen fleischfarbenen Niederschlag ab. Dieses ist die oben erwähnte Stickstoff haltende Säure in unreinem Zustande. Durch Auswaschen mit Wasser, wiederholtes Ausfällen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure, wird sie leicht in farblosem und reinem Zustande gewonnen. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur sublimirt die Substanz zum Theil unter Verkohlung des Restes. Die Natur des Sublimats konnte ich noch nicht feststellen. Die Säure wurde getrocknet und analysirt.

0.1903 Gr.	Substanz	lieferten	0.3678	Gr.	CO_2	entspr.	52.71	pCt.	C
-	-	-	0.0810	-	H_2O	-	4.73	-	H
0.1559	-	-	0.3020	-	CO_2	-	52.33	-	C
-	-	-	0.0652	-	H_2O	-	4.65	-	H
0.2158	-	-	0.1192	-	Pt	-	7.83	-	N.

Bei der Berechnung führen diese Zahlen zur Formel $C_8H_9NO_4$, welche verlangt: C = 52.46 pCt., H = 4.92 pCt., N = 7.65 pCt. Diese Formel steht mit der oben Entwickelten in einer innigen Beziehung, welche sich durch die Gleichung ausdrücken lässt:

$$C_8H_9NO_4 + NH_3 = 2\,(C_4H_6NO_2).$$

Jener Körper ist demnach das Ammoniaksalz und zwar in Anbetracht seiner Reaction das saure Salz der Säure.

Die Säure löst sich mit Leichtigkeit in kaltem Barytwasser. Durch Einleiten von Kohlensäure in diese Lösung, Aufkochen, Filtriren und Concentriren derselben bereitete ich das in kaltem Wasser sehr, in heissem ziemlich schwer lösliche Bariumsalz der Säure. In Folge dieser Eigenschaft lässt sich dieses Salz zur vollkommenen Reinigung der Säure verwenden.

Das Bariumsalz wurde sowohl in lufttrockenem, als auch in bei höherer Temperatur getrocknetem Zustande analysirt. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, ein Molekül Wasser fest zu binden und selbst beim Erwärmen auf 160° nicht zu verlieren.

0.2364 Gr. lufttrockenes Salz lieferten 0.1472 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 36.61 pCt. Ba.

Die Formel $C_8H_7BaNO_4 + 3H_2O$ verlangt 36.82 pCt. Ba.

0.1536 Gr. Substanz verloren bei 160° getrocknet 0.0148 Gr. H_2O entsprechend 9.63 pCt. H_2O

0.1374 Gr. getrocknetes Salz lieferten 0.0952 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 40.74 pCt. Ba

0.1140 Gr. getrocknetes Salz lieferten 0.0787 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 40.61 pCt. Ba.

Die Formel $C_8H_7BaNO_4 + 3H_2O$ verlangt unter der Voraussetzung, dass bei erhöhter Temperatur von den aufgenommenen drei Molekülen Wasser nur zwei entweichen, einen Gewichtsverlust entsprechend: 9.67 pCt. H_2O, der gebliebene Rest einen Gehalt von 40.77 pCt. Ba.

Das Silbersalz wurde bereitet durch Zufügen von Höllensteinlösung zur abgedunsteten ammoniakalischen Lösung der Säure. Es bildet einen gelatinösen, Thonerde ähnlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher bei 100° zu einer etwas dunkeln, hornartigen Masse schwindet. Bei der Analyse hinterliessen:

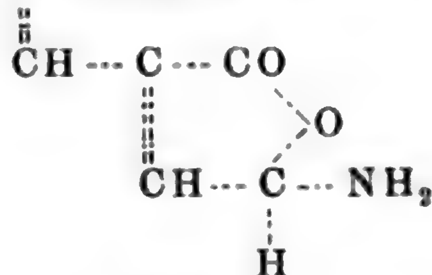
0.0885 Gr. Substanz 0.0462 Gr. Silber entsprechend 52.26 pCt. Ag.

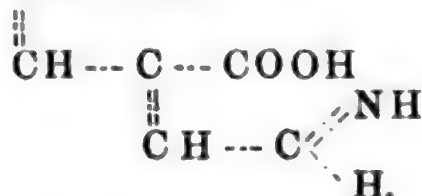
Auch dieses Resultat ist nur mit der Annahme zu interpretiren, dass das Salz noch ein Molekül Wasser in inniger Bindung enthalte. $[C_8H_7NAg_2O_4 + H_2O]$ verlangt 52.05 pCt. Ag.

Aus dem Mitgetheilten dürfte der Schluss gezogen werden, dass die Säure im freien Zustande nicht existirt und dass der Körper $C_8H_9NO_4$ ein Anhydrid repräsentirt. Ich nenne die Säure, einestheils um ihren Gehalt an Stickstoff anzudeuten, anderntheils um an ihren Ursprung, sowie an ihre Beziehungen zur Uvin- resp. Uvitinsäure zu erinnern: Uvitoninsäure. Ihre Bildungsweise dürfte vielleicht durch folgendes Schema einen passenden Ausdruck finden:

2) CH_3---C---COOH
CH---C---COOH
CH---C(O)(H)

Der in freiem Zustande gegebene Körper würde von 3) deriviren und zwar sind wegen der Existenz des sauren Ammoniaksalzes nur zwei Annahmen betreffs der Anhydridbildung möglich:





Ich halte die Formel, welche in 3a) ein Symbol gefunden hat, für den passendsten Ausdruck der Eigenschaften der Säuren, welche indessen durch weitere Untersuchung noch besser erkannt werden müssen.

Die alkoholisch-ammonikalische Lösung war ebenfalls in der Kälte abgedunstet worden. Der Rückstand, eine syrupöse Flüssigkeit, zeigte saure Reaction. Durch Behandlung mit Kalkhydrat u. s. w. liess er sich in ein Gemenge von brenztrauben- und essigsauren Kalk zerlegen. Um indessen einen qualitativen Anhalt zu haben, ob in dem ursprünglichen Produkt ein Amidoderivat vorhanden sei, versetzte ich die wässerige Lösung desselben mit salpetersaurem Silber, welches einen gelblich-weissen Niederschlag erzeugte. Derselbe wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf in Wasser suspendirt und mit diesem gekocht, wobei anscheinend totale Schwärzung eintrat. Die siedende wässerige Lösung wurde filtrirt. Aus ihr schied sich essigsaures Silber ab. Kocht man das von demselben getrennte Filtrat mit Natronlauge, so entweicht viel Ammoniak, welches offenbar nur aus einer Amidogruppe erzeugt worden sein kann.

Die starke Reduction und die Erzeugung eines prächtigen Silber-Spiegels beim Erwärmen der von dem vorstehend beschriebenen Niederschlag getrennten Mutterlauge will mir scheinen lassen, als sei ein Aldehydderivat in der sauren Flüssigkeit enthalten.

Uebrigens hoffe ich, dass die Behandlung der Brenztraubensäure mit Anilin leichter zu den normalen Körpern führen wird. Vorläufig bemerke ich hierzu, dass selbst in verdünnter alkoholischer Lösung die Agentien beträchtliche Wärme- und Kohlensäurentwickelung veranlassen.

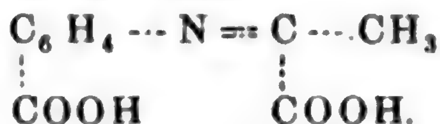
II. Einwirkung von Anthranilsäure auf Brenztraubensäure.

Erwärmt man Anthranilsäure bis eben zum Schmelzen und fügt Brenztraubensäure zu, so vollzieht sich unter beträchtlicher Wärme- und Kohlensäure-Entwickelung, und wenn nicht schnell gekühlt wird, unter Umherschleudern der Masse eine äusserst heftige Reaction. Das Hauptprodukt derselben stellt einen gelben, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether wenig löslichen Körper dar. Um denselben zu reinigen, bringt man in den Kolben, in welchem die Reaction vorgenommen war, Wasser und kocht das Produkt wiederholt aus. Hierauf löst man den Rückstand, eventuell auch den auf einem Filter gesammelten, in der kleinsten Menge Ammoniak, bringt diese Lösung in einen geräumigen Scheidetrichter, verdünnt sie beträchtlich und fügt zuerst Salzsäure und dann Aether zu. Erstere bedingt die Abscheidung der Säure, welche sich zum grössten Theil zwischen der wässerigen und ätherischen Schicht ablagert. Man lässt nach einigem Durchschütteln die wässerige Lösung ablaufen und bringt so lange kleine Mengen Wasser in den Scheidetrichter, bis aller Salmiak abgewaschen ist. Den im Aether suspendirten Niederschlag behandelt man wiederholt mit frischen Mengen Aether, bis derselbe fast farblos bleibt, bringt die Masse alsdann auf ein Saugfilter und wäscht sie so lange mit Aether aus, bis dieser vollkommen farblos abläuft. Nach dem Trocknen stellt die so bereitete Substanz ein gelbes, lockeres Pulver dar.

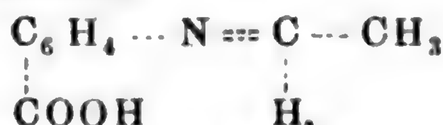
Wie erwähnt, entweicht schon bei der Darstellung des Körpers Kohlensäure, ich erstaunte daher nicht sehr bei der Beobachtung, dass er beim Erhitzen auf 135° andauernd Kohlensäure verliert. Der Körper zeigt beim Erhitzen sowohl das Verhalten der Brenztraubensäure als auch der Anthranilsäure, welche sich ja bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Anilin zerlegt. Erhitzt man ihn zwischen Uhrgläsern auf dem Sandbade, so beobachtet man zunächst die immer intensivere Entbindung von Kohlensäure, welche bei höherer Temperatur so stürmisch wird, dass es scheint, als wenn der Körper kochte. Endlich schmilzt derselbe zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, wobei Subli-

mation krystallinisch erstarrender Oeltröpfchen erfolgt. Entfernt man jetzt die Substanz vom Sandbad, so erstarrt der Rückstand zu einer bräunlichen Masse, welche sich sowohl in Ammoniak als auch in Schwefelsäure löst. Das erwähnte Sublimat ist basischer Natur, da es sich in Schwefelsäure löst und aus dieser Lösung von Ammoniak in Form eines weissen Niederschlags gefällt wird. Zu einer Untersuchung dieses Vorganges bin ich noch nicht gekommen.

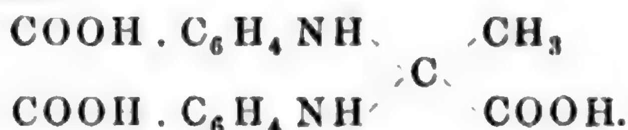
Nach dem Gesagten kann die Zusammensetzung der Substanz, die offenbar ein Gemenge ist, durch Analysen nicht scharf bestimmt werden, auch ist mir eine bequeme Trennung noch nicht gelungen. Doch glaube ich es immerhin als fast sicher betrachten zu können, dass bei der Bildung des Körpers ein Molekül Brenztraubensäure mit einem Molekül Anthranilsäure in Wechselwirkung tritt, unter Erzeugung einer Substanz von der Form:



Durch Verlust von Kohlensäure aus dem Molekül der Brenztraubensäure könnte entstehen:



eine Substanz, deren Anwesenheit den Umstand wohl erklären dürfte, dass die Analysen einen Ueberschuss an Kohlenstoff ausweisen. Die Stickstoffbestimmungen gestatten nicht die Annahme einer Verbindung von der Form:



Noch eine äusserst interessante und ebenso merkwürdige Erscheinung zeigt der Körper. Setzt man ihn, in Wasser suspendirt, dem Sonnenlichte aus, so färben sich die vom Licht getroffenen Partikelchen rasch und intensiv blau. Worauf dieser Vorgang beruht und welcher von den beiden oben erwähnten Körpern es ist, dem die beregte Eigenschaft zukommt, kann ich einstweilen nicht sagen.

Ich hoffe, die Reaction auch auf die Glyoxylsäure ausdehnen zu können, mit welcher zu erwarten wären die Körper:

Die Formel des 2) Körpers unterscheidet sich von der empirischen des Indigo nur durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser.

Der bei 135° getrocknete Körper wurde der Analyse unterworfen und folgende Zahlen gewonnen:

0.2966 Gr. Substanz lieferten	0.6895	Gr.	CO_2	entspr.	60.02	pCt.	C
- - - -	0.1206	-	H_2O	-	4.52	-	H
0.1112 - - -	0.2435	-	CO_2	-	59.72	-	C
- - - -	0.479	-	H_2O	-	4.78	-	H
0.2474 - - -	0.5531	-	CO_2	-	60.97	-	C
- - - -	0.1053	-	H_2O	-	4.73	-	H
0.3326 - - -	0.1633	-	Pt	-	6.96	-	N.

Die Formel $C_6H_4\langle^{N = C \langle^{CH_3}_{COOH}}_{COOH}$ verlangt allerdings nur 57.97 pCt. C, 4.35 pCt. H und 6.76 pCt. N, doch zeigte demungeachtet die Analyse des Bariumsalzes, dass ein wesentlich dieser Formel entsprechender Körper gegeben war. Das Bariumsalz wurde bereitet durch Lösen der Säure in Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen, Filtriren und Concentriren der Lösung. Das sich ausscheidende Salz wurde der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die am schwierigst löslichen Theile bilden eine krystallinische, meist röthlich gefärbte Masse, die leichter löslichen Theile besitzen eine leichtere Färbung. Die Salze wurden wiederholt bereitet und behufs der Analyse bei 130° getrocknet, wobei sie sich oberflächlich blau färben.

Am schwierigsten lösliche Fractionen:

0.2261 Gr. Bariumsalz lieferten	0.1533	Gr.	$BaSO_4$	entspr.	39.86	pCt.	Ba
0.4534 - - -	0.3090	-	-	-	40.07	-	-
0.3831 - - -	0.2646	-	-	-	40.66	-	-

Die leichter löslichen Fractionen:

0.3037 Gr. Bariumsalz lieferten	0.1950	Gr.	$BaSO_4$	entspr.	37.75	pCt.	Ba
0.3341 - - -	0.2090	-	-	-	36.78	-	-

Die Formel $C_6H_4 - N = C - CH_3$ (mit COOH an C_6H_4 und an C) verlangt aber 40.06 pCt. Ba.

COOH COOH

Bei einer späteren Gelegenheit werde ich mir weitere Mittheilungen erlauben.

Bonn, 26. Februar 1877.

96. E. Mulder: Ueber monomolekulare Volumeneinheit für Gase und Dämpfe.

(Eingegangen am 18. December.)

Setzt man ein unbestimmtes Volumen Wasserstoff = 1 Gew. Th. und zugleich H = 1, so führt die Avogadro'sche Hypothese für alle Körper im Gas- oder Dampfzustande zum Ausdruck: $M = 2d$.

wenn M das Molekulargewicht und d die Dichtigkeit des Körpers im Gas- oder Dampfzustand, auf Wasserstoff bezogen, bezeichnet.

Auf andere Weise ausgedrückt folgt aus $M = 2d$, dass die Molekularformeln aller Körper zwei Volumen derselben im Gas- oder Dampfzustand, auf Wasserstoff bezogen, vorstellen. Z. B.

$$\boxed{H_2O} = 2 \times 1 + 16 = 18 = 2 \times 9 = 2d = M.$$

Berechnet man die Dichtigkeit auf Luft, so gilt der Ausdruck $M = 2 \times \frac{d'}{0.06926}$, worin 0.06926 die Dichtigkeit von Wasserstoff, d' die von einem Gas oder Dampf, beide auf Luft bezogen, vorstellen.

Indem man die Dichtigkeit von Gasen und Dämpfen auf Luft berechnet, kann man wohl scheinbar den Ausdruck $M = 2d$ vermeiden, in Wirklichkeit ist dies aber unbedingt nicht der Fall, da $\frac{d'}{0.06926} = d$ ist.

Der Ausdruck nun $M = 2d$, den man anzugeben pflegt, giebt leicht Anlass zur Verwirrung. Scheinbar lehrt er, dass in *einem* Volumen eines Körpers im Gas- oder Dampfzustand für kein Molekül Platz ist, sondern dass ein Molekül so gross ist, dass dazu zwei Volume erfordert werden.

Beim Quecksilber im Dampfzustand würde für ein halbes Atom Platz sein, (denn $M = 200 = Hg$, und S. G. Dampf $= 100$). Nur für Natrium und Analoge würde in einem Volumen für ein Atom Platz sein können, unglücklicherweise jedoch kann dieses in freiem Zustand nicht bestehen ($M = 46 = 2 \times 23$, $Na = 23$), und kann also auch keine Rede sein von Raum, welchen ein Atom einnimmt; dies ist auch der Fall mit zwei Atomen Phosphor, denen man auch keine Existenz an sich beimessen kann denn ($M = 124 = 4 \times 31$, $P = 31$), und ferner bei aus verschiedenen Elementen zusammengesetzten Körpern, wobei eine Vertheilung der Atome in jedem der beiden Volumen, welche das Molekül einnimmt, wohl gänzlich unmöglich ist. Setzt man $M = 2d$, dann würde man schon leicht denken, dass dieser Ausdruck aus der Avogadro'schen Hypothese hervorgeht, und dennoch führt die Avogadro'sche Hypothese eher zum einfacheren Ausdruck $M = d$ als zum angenommenen $M = 2d$. Zu $M = d$ gelangt man, indem man ein unbestimmtes Volumen Wasserstoff = 1 Gew. Th. setzt, und dieses Volumen als ein monomolekulares, worin sich nämlich ein Molekül befinden kann, betrachtet. Hieraus folgt, dass 0.5 als At. Gew. für Wasserstoff zu nehmen ist, (also $H = 0.5$), wie schon Avogadro vorschlug, der sich hierdurch als Meister im Auffassen und Wiedergeben seiner Hypothese in der einfachsten Gestalt zeigte. Selbstredend müssen dann alle anderen

Atomgewichte halbirt werden, also wird [1]) O = 8, C = 6, P = 15.5, Hg = 100 u. s. w. Durch diese Vereinfachung kommt man dann zum Ausdruck M = d; das Molekulargewicht eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers ist seiner Dichtigkeit im Gas- oder Dampfzustand, auf Wasserstoff berechnet, gleich oder anders gesagt, die Molekularformeln aller Körper stellen ein Volumen derselben im Gas- oder Dampfzustand vor, wie zum Ueberfluss aus folgenden Beispielen hervorgeht:

$$\boxed{\text{H H}} = 2 \times 0.5 = 1 = d = \text{M}.$$

$$\boxed{\text{Hg}} = 100 = d = \text{M}.$$

$$\boxed{\begin{matrix}\text{P P}\\ \text{P P}\end{matrix}} = 4 \times 15.5 = 62 = d = \text{M}.$$

$$\boxed{H_2O} = 2 \times 0.5 + 8 = 9 = d\ \text{M}.$$

$$\boxed{C_2H_6O} = 2 \times 6 + 6 \times 0.5 + 8 = 23 = d = \text{M}.$$

Anstatt die angenommenen Mol. Gew. zu halbiren, würde man auch ein Volumen Wasserstoff = 2 Gew.-Th., und dies Volumen dann als ein monomolekulares nehmen können. In diesem Fall würde also z. B.

$$\boxed{\text{H H}} = 2 \times 1 = 2 = d = \text{M},$$

und so für alle Moleküle M = d sein. Es würde jedoch viel Verwirrung veranlassen ein Volumen Wasserstoff = 2 Gew.-Th. zu nehmen. Es liegt nämlich auf der Hand, ein Volumen Wasserstoff = 1 Gew.-Th. und dieses Volumen als monomolekular anzunehmen, also M = d. Ein Gew.-Th. Wasserstoff ist dann die kleinste Quantität dieses Körpers, die frei bestehen kann; er drückt das Mol.-Gew. und zu gleicher Zeit die Dichtigkeit von Wasserstoff aus, und dies letztere gilt für alle Mol.-Gew. von Körpern im Gas- oder Dampfzustand. Die Avogadro'sche Hypothese, auf die mit Recht soviel Werth gelegt wird, ist dann in der einfachsten Gestalt angewendet, denn ein einfacherer Ausdruck wie M = d ist nicht denkbar. Für M = d hat der Begriff von einem Volumen Gas oder Dampf dann auch eine chemisch-theoretische Bedeutung, und besteht so ein innigerer Zusammenhang zwischen dem Gay-Lussac'schen Gesetz, als einfachem Resultat der Beobachtung, und der Avogadro'schen Hypothese. Wenn man z. B. sagt, zwei Volume Wasserstoff vereinigen sich mit

---

[1]) Einfachheitshalber wird hier für die Atomgewichte dieser Elemente 8 und 6 u. s. w. genommen; wie bekannt ist, sind diese Zahlen nicht so einfach, es ist z. B. Sauerstoff 7.98 $\left(= \frac{15.96}{2}\right)$ u. s. w.

einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf, so wird dadurch nur wiedergegeben, was die Beobachtung lehrt. Für $M = d$ lässt sich dies gleich im chemisch-theoretischen Sinn, in der Avogadro'schen Hypothese nämlich, ausdrücken:

$$2 \times (0.5 + 0.5) + (8 + 8) = 2(2 \times 0.5 + 8).$$

Nach der üblichen Art die Avogadro'sche Hypothese anzuwenden, kann man im chemisch-theoretischen Sinn nicht sagen: „zwei Volume Wasserstoff vereinigen sich mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf," sondern man muss alles mit zwei multipliciren:

$$2\,(1 + 1) + (16 + 16) = 2\,(2 \times 1 + 16).$$

Folgende Gründe scheinen für die Annahme des monomolekularen Volumens = 1 Gew.-Th. für Wasserstoff gegeben werden zu können:

1) Der Ausdruck $M = d$ ist einfacher wie $M = 2\,d$. Dadurch dass man $M = d$ nimmt, stellen alle Molekularformeln sowohl von Elementen, als auch von aus mehreren Elementen zusammengesetzten Körpern ein Volumen derselben im Gas- oder Dampfzustand vor, und damit ist das Maximum von Einfachheit erreicht. In einem Volumen eines Gases oder Dampfes ist dann Raum für ein Molekül, und jede Gelegenheit zur Verwirrung, als ob für ein Molekül zwei Volume gefordert würden, bleibt ausgeschlossen. Molekulargewicht und Dichtigkeit von Körpern im Gas- oder Dampfzustand stimmen dann überein, und das ist gut, denn sie sind gleich; und gleichwohl stellen sie scheinbar, wenn man $M = d$ nimmt, künstlich zwei Begriffe vor. Erst dann wird der Ausdruck $M = d$ verändert werden müssen, wenn das absolute Gewicht der Atome und also der Moleküle, bekannt ist.

2) $H = 0,5$ zu nehmen ist eine logische Consequenz der Avogadro'schen Hypothese, die in ihrer Anwendung einem Atom Wasserstoff kein selbständiges Bestehen beimisst, und desshalb kann kein Grund bestehen $H = 1$ zu setzen. Nur dann würde $H = 1$ zu vertheidigen sein, wenn die At.-Gew. der Elemente mit der Dichtigkeit derselben im Gas- oder Dampfzustand übereinstimmten, was bekanntlich bei vielen Elementen nicht der Fall ist.

3) Ein Halbiren der At.-Gew. hat nicht nur keine Schwierigkeit, weil erstens die bestehenden Formeln unverändert bleiben, sondern es bietet sogar einigen Vortheil, insofern die At.-Gew. dadurch kleiner werden, und mit ihnen gleichzeitig die Mol.-Gew., die dann nothwendig auch um die Hälfte sich verkleinern. Es scheint sogar schwer zu vertheidigen zu sein, die At.-Gew. (und also auch die Mol.-Gew.)

grösser zu nehmen, wie nöthig ist, und wohl nicht zu vertheidigen, wenn dadurch die Avogadro'sche Hypothese, die eine so wichtige Stelle auf dem Gebiete der Chemie und Physik einnimmt, auf weniger einfache Weise angewendet wird, als möglich und erwünscht ist.

Nur ausnahmsweise kann man ein At.-Gew. durch eine ganze Zahl ausdrücken, das At.-Gew. 0.5 für Wasserstoff kann also das Ganzheitsgefühl nicht merklich erschüttern.

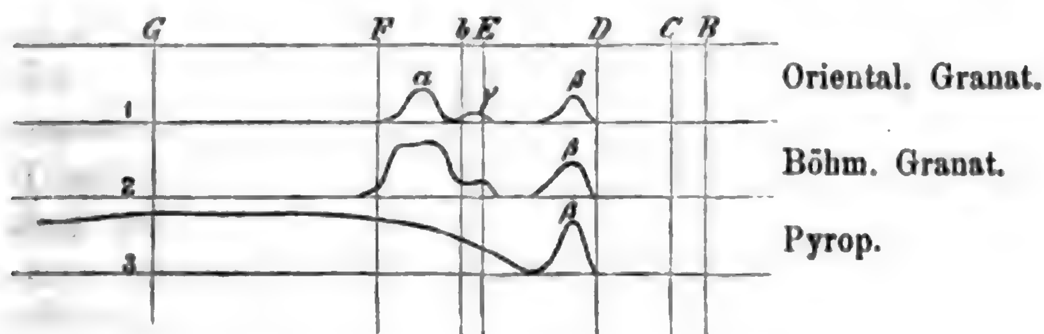
4) Es scheint nicht wohl möglich zu sein für den Ausdruck M = d auch nur einen Beweisgrund beizubringen.

---

97. Hermann W. Vogel: Spectralanalytische Notizen.

Absorptionsspectrum des Granats und des Rubins. — Zur Purpurinmagnesiareaction. — Erkennung von Thonerde neben Eisensalzen.

1) Absorptionsspectrum des Granats. Kürzlich prüfte ich einen geschliffenen, orientalischen Granat von rubinrother Farbe. Derselbe gab zu meiner Ueberraschung ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum, einen Streifen im Grün bei $F\frac{1}{2}b$, einen zweiten schwächeren γ auf bE und einen kräftigeren β bei D (siehe Curve 1). Ein mehr bräunlicher, böhmischer Granat verhielt sich ebenso, nur flossen wegen der dunkleren Farbe die Streifen α und β zu einem zusammen (siehe Curve 2), ein noch dunkler gefärbter Pyrop verschluckte die linke Seite des Spectrums vollständig, nur im Sonnenlicht trat der Streifen β selbstständig hervor (siehe Curve 3). Nicht im Besitz von Dünnschliffen, bin ich nicht in der Lage, gedachte Untersuchung weiter führen zu können. Es



wäre aber gewiss von Interesse zu prüfen, ob die gesehenen seltsamen Streifen, die aus der Zusammensetzung des Granats nicht erklärt werden können, auch bei anderen Granatspecies (Grossular, Uwarowit etc. auftreten). Bei Untersuchung von Dünnschliffen von Felsarten dürfte genannte Reaction zur Erkennung des Granats von Werth sein.

2) Absorptionsspectrum des Rubins. Echter Rubin zeigt einen verwaschenen Absorptionsstreif zwischen E und D, dessen höchste Intensität nahe D (bei $D\frac{1}{3}E$) liegt. Falscher Rubin (Gold-

glas) zeigt einen ähnlichen Streif, jedoch weniger verwaschen und näher $E (E \frac{1}{3} D)$ gelegen.

Weitere Mineralien in der geeigneten Form zu versuchen, fehlt mir vorläufig die Gelegenheit. Sicher dürften dahin zielende Untersuchungen noch belangreiche Resultate geben.

3) Zur Purpurinmagnesiareaction. Die ausführlichen Mittheilungen Hrn. v. Lepel's über die Purpurinkalkreaction (siehe Heft 2, p. 159) lassen den Werth des Purpurins zur Erkennung von Magnesia ein wenig problematisch erscheinen.[1])

Ist zu viel Kalk zugegen, so erscheint eine verschwommene Streifenreaction auch ohne Magnesia, ist zu wenig oder gar kein Kalk zugegen, so erhält man die alkalischen Purpurinstreifen, die ebenfalls mit Mg-Purpurinstreifen verwechselt werden können.

Neuerdings fand ich, dass Salmiak ein vortreffliches Mittel ist, die in reinem Wasser erscheinenden alkalischen Purpurinstreifen wegzuschaffen. Setzt man zu 2 Cc. reinen Wassers 3 Tropfen gesättigter Purpurintinktur und 1 Tropfen vierfach verdünnten NH_3, so erscheinen die Streifen des alkalischen Purpurins höchst intensiv. Versetzt man alsdann die Flüssigkeit mit 5 Tropfen Salmiaklösung (10 procentig), so verschwinden die Streifen bis auf eine kaum sichtbare Spur, und machen einen blassen verschwommenen Schatten Platz (siehe diese Berichte, X, 158, Fig. 2), der das ganze Grün des Spectrums einnimmt. Man braucht dann nur 1 Tropfen $MgCl_2$ (Lösung 1 pro mille) hinzuzusetzen, um sofort die höchst intensive und nicht mehr zweifelhafte Streifenreaction des MgO zu erhalten.

Die mit Ueberschuss von Kalk auch ohne Gegenwart von MgO entstehende Streifenreaction wird ebenfalls durch Zusatz von NH_4Cl verändert, aber die so erhaltene Mischung giebt selbst bei Zusatz merklicher Mengen MgO die Magnesiareactionen nicht mehr[2]); wohl aber nach dem Ausfällen des Kalks.

Von Lepel empfiehlt zum Ausfällen des Kalks weinsaures Kali. Ich hege Bedenken dagegen, weil Weinsäure meistens MgO-haltig ist. Viel zuverlässiger bewirkt man das Ausfällen des Kalks bei Gegenwart von Mg-Spuren mit Salmiak und kohlensauren Ammon. Der Niederschlag setzt sich rasch ab und kann man das Klare abpipettiren[3]), um den Rest von Kalk mit einigen Tropfen oxalsauren Ammons zu fällen; die klare Flüssigkeit zeigt nach dem Absetzen die

[1]) Die Erkennung der Thonerde durch P. wird durch die Gegenwart von Kalk nicht beeinträchtigt; durch das Verhalten der Purpurinthonerde gegen Essigsäure ist man vor allen Täuschungen gesichert.

[2]) Die Thonerdereaction erscheint jedoch in der Mischung bei Zusatz von nur 1 Milligramm Alaun.

[3]) Filtriren vermeide ich in vorliegendem Falle, da kleine Spuren von Substanz leicht durch das Filtrirpapier festgehalten werden.

MgO-Reaction mit Purpurin ganz ausgezeichnet. Mir gelang es so $\frac{1}{3}$ Milligramm $MgCl_2$ neben der hundertfachen Menge Kalk unzweideutig nachzuweisen.

4) Erkennung von Thonerde neben Eisensalzen. Eisen und Thonerde lassen sich folgendermaassen mit Hülfe des Spectroskops neben einander bestimmen. Man versetzt die Lösung, nachdem alle Ferrosalze in Ferridsalze verwandelt worden sind mit Rhodankalium. Die intensiv gefärbte Flüssigkeit schüttelt man mit Aether, welcher das Rhodaneisen mit tief violetter Farbe löst. Man lässt absetzen, hebt die unten befindliche wässrige Lösung mittelst Pipette ab und schütteln sie noch einmal mit einer frischen Portion Aether. Solches wiederholt man nach dem Abheben mit einer dritten Portion bis die wässrige Lösung blass weingelb erscheint. In diesem Zustande ist sie geeignet, nun nach Zusatz von Purpurin die Thonerde an ihren Streifen (d. Ber. X, 158) zu erkennen. Ich wies so leicht 1 Milligramm Thonerde neben 40 Milligramm Eisenchlorid nach. Die Gegenwart von grösseren Mengen Mangan erschwert die Ausscheidung des Rhodaneisens aus der wässrigen Lösung durch Aether und beeinträchtigt die Empfindlichkeit der Reaction.

Berlin, im Februar 1877.

---

98. H. Seyberth: Mittheilung.

Vor einiger Zeit von den Herren Meister, Lucius und Brüning mit der Untersuchung der Feuergase ihrer verschiedenen Feuerungen beauftragt, hatte ich Gelegenheit einige Zeit mit dem Orsat'schen Apparat zu arbeiten. Es stellte sich dabei der durch von Weinhold schon gerügte Fehler, dass die Hähne in ihrer jetzigen Ausführung öfter undicht seien, in einem solchen Grade heraus, dass ich gezwungen war, mich nach einem andern Material für die Hähne und das Metallrohr umzusehen. Die Beseitigung dieses Fehlers ist mir in Verbindung mit Herrn Ingenieur Wach vollständig gelungen durch Anwendung von Rothguss (ein Theil Zinn und neun Theile Kupfer) anstatt der jetzigen Composition. Die ganze Röhre, deren Gestalt vollständig beibehalten wurde, ist in drei Theilen massiv gegossen, dann gebohrt und hierauf aneinander gelöthet. Die gut eingeschliffenen Hähne haben sich, mit etwas Talg eingeschmiert, bis jetzt ganz vorzüglich bewährt und ist selbst der Hahn, welcher mit der ammoniakalischen Kupferoxydullösung in Verbindung steht, nicht im geringsten angegriffen. Die dadurch entstandenen geringen Mehrkosten sind nur sehr unbedeutend im Vergleich zu der dadurch erzielten Zuverlässigkeit.

Höchst a. M., Laborat. d. Herren Meister, Lucius u. Brüning.

---

99. F. Schwarzer: Ueber einige Halogenderivate des Anthracens.

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Da die Additionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Halogenen im Ganzen weniger gut bekannt sind, und sowohl in ihrem chemischen wie physikalischen Verhalten ein besonderes Interesse darbieten, so veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, das Studium derselben zunächst in der Anthracenreihe etwas zu vervollständigen. Seitdem hat auch Perkin das Anthracenbichlorid $C_{14}H_{10}.Cl_2$ beschrieben, und da ferner von Zetter (diese Berichte X, S. 89) Untersuchungen über die Substitutionsprodukte des Anthracens angekündigt sind, so sehe ich mich veranlasst die bisher erlangten Resultate zu veröffentlichen.

Das am besten bekannte Halogen-Additionsprodukt dieser Reihe, das von Anderson und von Gräbe und Liebermann untersuchte Bibromanthracentetrabromid, unterscheidet sich von den Substitutionsprodukten äusserlich durch seine Farblosigkeit, seinen niederen Schmelzpunkt und seine leichte Löslichkeit.

Beim Erhitzen zeigt es die Eigenthümlichkeit, 1 Mol. Brom und 1 Mol. Bromwasserstoff, unter Bildung von Tribromanthracen, zu entwickeln, während mit alkoholischem Kali wie bei den Additionsprodukten gewöhnlich, die Hälfte des addirten Broms als Bromwasserstoffsäure aus-, die andere Hälfte substituirend eintritt, so dass Tetrabromanthracen entsteht. Das Folgende zeigt, dass dieses Verhalten auch bei anderen Substitutionsprodukten des Anthracens auftritt.

Bichloranthracentetrabromid $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$.

Diese Verbindung ist bereits von Graebe und Liebermann beiläufig dargestellt aber nicht weiter beschrieben worden. Sie entsteht wenn Bichloranthracen längere Zeit Bromdämpfen ausgesetzt wird.

Sie ist leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether löslich. Aus Benzol erhält man sie in weissen, atlasglänzenden Nadeln, die bei 166° schmelzen. (Gef. 0.4960 AgCl + AgBr = 54.08 pCt. Br, 13.09 pCt. Cl, 29.59 pCt. C, 1.59 pCt. H; berechnet 0.5020 AgCl + AgBr = 56.43 pCt. Br, 12.5 pCt. Cl, 29.66 pCt. C, 1.41 pCt. H.)

Erhitzt man Bichloranthracentetrabromid längere Zeit im Oelbade auf 180—190°, so entweicht 1 Mol. Brom und 1 Mol. Bromwasserstoffsäure, und es bildet sich Bichlormonobromanthracen:

$$C_{14}H_8Cl_2.Br_4 = C_{14}H_7Cl_2Br + 2Br + BrH.$$

Kocht man Bichloranthracentetrabromid mit alkoholischem Kali, so entsteht Bichlorbibromanthracen

$$C_{14}H_8Cl_2.Br_4 + 2KOH = C_{14}H_6Cl_2Br_2 + 2KBr + 2H_2O.$$

Bichlormonobromanthracen $C_{14}H_7Cl_2Br$.

Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man diesen Körper in kleinen grünlichgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 168°, die leicht löslich in Benzol und Chloroform sind. (Gef. 0.225 Ag Cl + Ag Br = 22.70 pCt. Br und 21.82 pCt. Cl; berechnet 0.2286 AgCl + AgBr = 24.54 pCt. Br und 21.77 pCt. Cl.)

Bichlorbibromanthracen $C_{14}H_6Cl_2 . Br_2$.

Man erhält diesen Körper aus Benzol in kleinen gelben Nädelchen, die sublimirt bei 251—252° schmelzen, leicht in Benzol schwer in Alkohol und Eisessig löslich sind.

Gemäss dem bekannten Verhalten des Tetrabromanthracens gegen Salpetersäure muss man erwarten, dass Bichlormonobromanthracen und Bichlorbibromanthracen beim Kochen mit Salpetersäure Mono- und resp. Dibromanthrachinon liefern. Eine solche Reaction tritt auch ein, jedoch der festeren Bindung des Chlors entsprechend viel schwieriger und langsamer als in dem ersterwähnten Falle.

Von besonderem Interesse erscheint das im Folgenden beschriebene Bichloranthracenbichlorid, weil es sich von den bisher bekannten Additionsprodukten ganz abweichend verhält.

Bichloranthracenbichlorid $C_{14}H_8Cl_2 . Cl_2$.

Leitet man einen Chlorstrom durch eine Lösung von Anthracen in Chloroform, so erwärmt sich die Masse unter Entwickelung von Salzsäure und wird plötzlich dickflüssig.

Es entsteht hierbei das bereits bekannte Bichloranthracen $C_{14}H_8Cl_2$. Lässt man das Chlor (um Verstopfungen des Einleitungs-Rohres zu verhindern unter häufigem Schütteln) weiter einwirken, so löst sich wieder Alles zur klaren Flüssigkeit und es bildet sich eine Verbindung, welche auch bei längerem Einleiten nun nicht mehr verändert wird. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibt eine gelbliche Krystallmasse zurück, welche, um sie von einem anhaftenden nicht weiter untersuchten Oel zu befreien, mit Aether gewaschen wird.

Man erhält so vollkommene farblose Krystalle, die aus Chloroform beim Verdunsten in gut ausgebildeten wasserklaren Prismen anschiessen. Denselben Körper kann man auch direct aus Bichloranthracen darstellen. Seine Analyse ergab folgende Zahlen: 52.83 pCt. C, 2.62 pCt. H, 44.7 pCt. Cl; berechnet 52.8 pCt. C, 2.5 pCt. H, 44.6 pCt. Cl.

Der Körper ist mithin Bichloranthracenbichlorid $C_{14}H_8Cl_2 . Cl_2$. Er schmilzt bei 149—150°, ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

Bichloranthracenbichlorid, etwa auf 170° im Oelbade erhitzt, entwickelt grosse Mengen Salzsäure. Chlor tritt dabei nur in unbedeu-

tender Menge auf. Das Hauptprodukt der Zersetzung ist Trichloranthracen, welches nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_{14}H_8Cl_2 . Cl_2 = C_{14}H_7Cl_3 + HCl.$$

während die geringe Chlorabspaltung einer Nebenreaction angehört, welche nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8Cl_2 . Cl_2 = C_{14}H_8Cl_2 + Cl_2$$

verläuft und Dichloranthracen liefert, das sich beim Umkrystallisiren des Trichloranthracens in geringer Menge in den Mutterlaugen findet. Dieselbe Zersetzung erfährt das Bichloranthracenbichlorid bei gewöhnlicher Temperatur allmälig auch im zugeschmolzenen Rohre und selbst, wenn man durch Herstellung einer Salzsäure-Atmosphäre in demselben der Dissociation entgegenzutreten sucht. Ein so vorbereitetes Rohr von nicht starkem Glase explodirte freiwillig durch den Druck der bei der Zersetzung gebildeten Salzsäure.

Trichloranthracen $C_{14}H_7Cl_3$.

Man erhält diese Substanz aus Alkohol in langen gelben Nadeln, die bei 162—163° schmelzen. (Gef. 37.76 pCt. Cl; ber. 37.84 pCt. Cl.) Ihre alkoholische Lösung zeigt die prachtvolle blaue Fluorescenz, die auch dem Dichloranthracen eigen ist. Graebe und Liebermann (Ann. d. Chem. u. Pharm., Band 160, S. 125) haben bereits ein Trichloranthracen beschrieben, das sie durch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Anthrachinon erhielten. Ob beide Verbindungen wie wahrscheinlich identisch sind, ist bisher nicht genauer festgestellt worden. Da Tribromanthracen beim Kochen mit Salpetersäure Monobromanthrachinon liefert, so wurden gleiche Versuche mit dem Trichloranthracen angestellt.

Es zeigte sich auch hier, dass die Chloratome im Vergleich zu den Bromatomen, viel fester gebunden sind, da bei einem Versuch mit Salpetersäure das Endprodukt noch die Zahlen für Trichloranthracen gab. (Gef. 37.70 pCt. Cl; ber. 37.7 pCt. Cl.)

Kocht man Bichloranthracenbichlorid mit Wasser, so nimmt das Letztere saure Reaction an; bei höherer Temperatur, im zugeschmolzenen Rohr, findet dieselbeZersetzung unter Bildung langer Nadeln von Anthrachinon statt.

Diese Reaction erklärt sich aus folgender Gleichung:

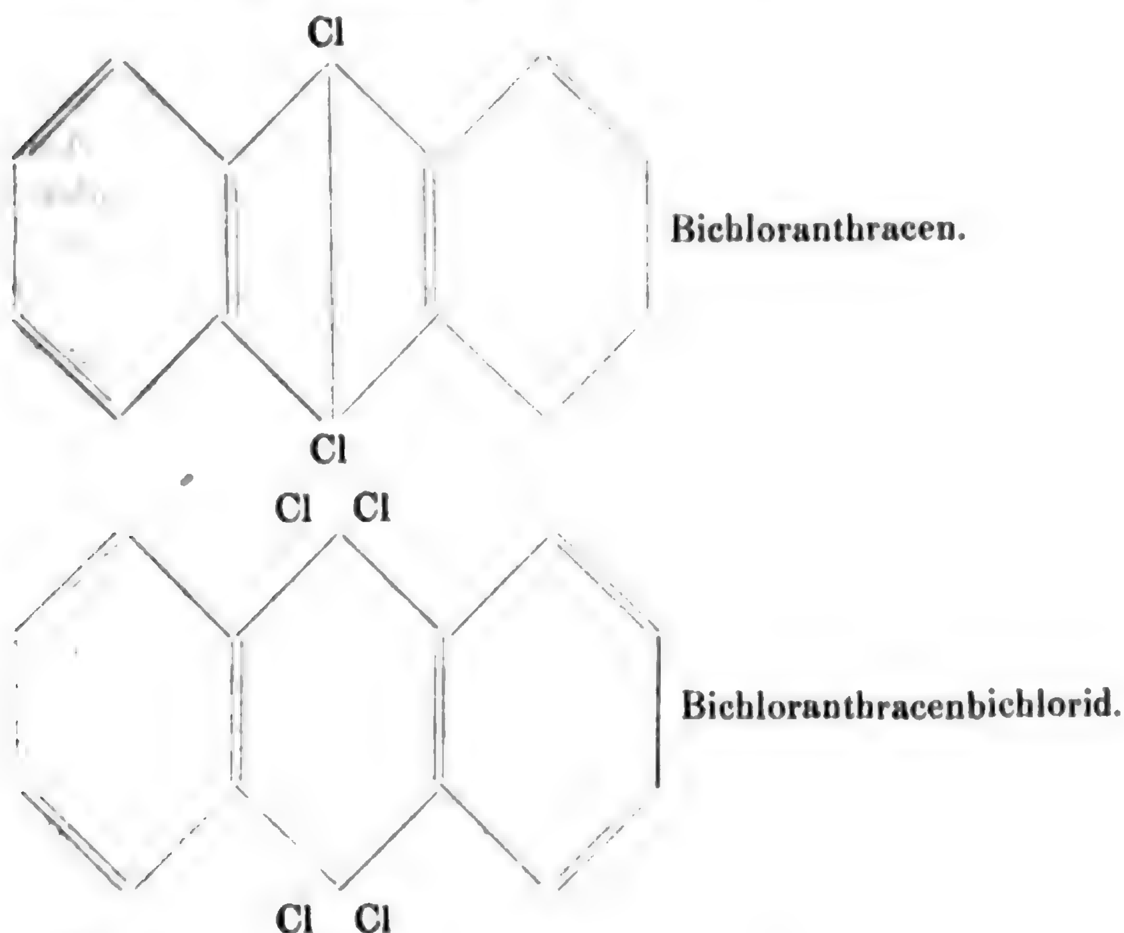
$$C_{14}H_8Cl_2 . Cl_2 + 2H_2O = C_{14}H_8O_2 + 4HCl.$$

Nach dieser Reaction erschien es von besonderem Interesse, das Verhalten des Bichloranthracenbichlorids gegen alkoholisches Kali kennen zu lernen.

Es entsteht hierbei ganz abweichend von anderen Additionsproducten nur Anthrachinon. (Gef. 81.12 pCt. C und 4.08 pCt. H; ber. 80.76 pCt. C und 3.84 pCt. H.)

Versetzt man Bichloranthracenbichlorid mit conc. Schwefelsäure, so geht die ursprünglich gelbe Lösung zuerst in Grün über; fällt man nun mit Wasser, so erhält man auch hier nur Anthrachinon.

Die Reactionen des Bichloranthracenbichlorids erklären sich am besten durch folgende Constitutions-Formel desselben, welcher die bereits von Graebe und Liebermann festgestellte Constitution des Bichloranthacens zu Grunde liegt.



Diese Formel lässt das Bichloranthracenbichlorid als das eigentliche Chlorid des Anthrachinons erscheinen.

Um zu erfahren, ob die für die Bildung des Bichloranthracenbichlorids so günstigen Bedingungen beim Naphtalin zu einem neuen Additionsprodukte führen, wurde dieser Kohlenwasserstoff in derselben Weise in Chloroform mit Chlor behandelt.

Es wurde das bereits bekannte Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8 . Cl_4$ vom Schmelzpunkt 182° C. erhalten. (Gef. 44.25 pCt. C, 2.75 pCt. H und 52.91 pCt. Cl, ber. 44.44 pCt. C, 2.96 pCt. H und 52.60 pCt. Cl.) welches so sehr leicht in grosser Menge rein erhalten werden kann. Beim Kochen mit alkoholischem Kali giebt es Bichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ vom Schmelzpunkt 34°. (Gef. 36.04 Cl; ber. 36.04 Cl.)

Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie.

100. K. Stuckenberg: Ueber Benzoylverbindungen von Orthoparaamidophenol.

(Eingegangen am 3. März.)

Zur Herstellung des α-Diamidophenols mischte ich nach den Angaben von E. Henking (Inaug.-Diss., Göttingen 1873) das α-Dinitrophenol mit Zinn und Salzsäure im Verhältniss 1 : 4 : 12, umging indessen die lästige Fällung des Zinns durch H_2S dadurch, dass ich aus dem Zinndoppelsalz des salzsauren α-Diamidophenols letzteres mit conc. HCl niederschlug. Auf diese Weise erhielt ich das salzsaure Orthoparaamidophenol in kürzester Zeit frei von Zinn in ziemlich derben, farblosen Nadeln. Die Mittheilungen Henking's über die Eigenschaften dieses Salzes, dessen Basis wegen ihrer ungemein grossen Zersetzlichkeit sich nicht gewinnen lässt, habe ich bestätigt gefunden. Um in dieses Diamidophenol die Benzoylgruppe einzuführen, erhitzte ich das salzsaure Salz mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in einem Kölbchen im Oelbade. Bei einer Temperatur von 70—80° fand durch das entweichende Salzsäuregas eine Blasenentwickelung statt, welche bei etwa 140° aufhörte, als der Brei dicker geworden war. Die eigentliche Reaction trat erst bei dem Siedepunkte des Benzoylchlorids ein, bei 200° kochte die Mischung lebhaft, bei 210° entwich kein Chlorwasserstoff mehr aus dem aufgesetzten Rohre, die Umsetzung war beendet und ein zäher Syrup entstanden, der beim Erkalten erstarrte und äusserst hart wurde. Nachdem ich zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids die fein gepulverte Masse mit Binatriumcarbonat ausgekocht hatte, behandelte ich dieselbe mit siedendem Alkohol, wobei ein Theil ungelöst blieb, während ein anderer sich sehr leicht löste. Jener war ein tri-, dieser ein dibenzoylirtes Diamidophenol.

Dibenzoyl-α-Diamidophenol $C_6H_3.(NH.CO.C_6H_5)_2.OH$. Zur Reinigung versetzte ich den in Alkohol löslichen Theil mit einem grossen Ueberschusse von Wasser, wodurch das Dibenzoyldiamidophenol äusserst feinkrystallinisch mit schmutziger Farbe ausfiel. Das Lösen in Alkohol und Niederschlagen mit Wasser wiederholte ich so lange, bis die beim Filtriren ablaufende Flüssigkeit klar blieb. Aus Alkohol setzten sich dann schöne, glänzende, aber immer noch dunkel gefärbte Blättchen ab, aus Benzol nur schwach röthliche Krystallfragmente vom Schmelzp. 187—188°, welche indessen aus Alkohol wieder etwas dunkler gefärbt, bei 185—188° schmelzend, erhalten werden. Das Dibenzoyl-α-Diamidophenol ist leicht löslich in Anilin, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether, gar nicht in Wasser. Unter dem Mikroskope zeigt das aus Alkohol erhaltene reine Produkt kleine, wahrscheinlich trikline Säulen; im polarisirten Lichte erhält man die prächtigsten Farben; es bietet überhaupt ähnliche Er-

scheinungen dar wie trikliner Feldspath. Ein aus Benzol krystallisirtes Produkt erschien im polarisirten Lichte nur hell und dunkel, Farben wurden nicht wahrgenommen. Analyse: Ber. 8.43 pCt. N; gef. 8.23 pCt. N.

Tribenzoyl-α-Diamidophenol

$C_6 H_3 . N(CO . C_6 H_5)_2 . NH(CO . C_6 H_5) . OH$.

Der in Alkohol unlösliche Theil des benzoylirten Produktes, eine graue, unansehnliche Masse, löste sich nur schwer in Eisessig und setzte sich aus dieser Lösung in farblosen, mikroskopischen Krystallen ab. Nach zweimaliger Krystallisation war die Verbindung zur Analyse hinreichend rein. Das Tribenzoyl-α-Diamidophenol schmilzt bei 231—233°, ist in Eisessig schwer löslich, in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform und Wasser unlöslich. In Anilin löst es sich sehr leicht bei Erwärmung, durch Alkohol wird es wieder ausgefällt. Unter dem Mikroskope zeigt es ringsum ausgebildete Rhomboëdertafeln mit stark lichtbrechenden Seitenkanten; es reagirt auf polarisirtes Licht. Analyse: Ber. 6.42 pCt. N; gef. 6.62 pCt. N.

Nitro-Dibenzoyl-α-Diamidophenol $C_6 H_2 . NO_2 . (NH . CO . O_6 H_5)_2 . OH$. Das Dibenzoyl-α-Diamidophenol trug ich in kleinen Mengen in kalte, rauchende Schwefelsäure ein; die Reaction ging ohne Gasentwickelung und ohne Erwärmung vor sich. Beim sofortigen Eingiessen der dunkelrothen Lösung in sehr kaltes Wasser fiel die Nitroverbindung als gelbe Masse nieder, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und in wenig Eisessig gelöst wurde. Es resultirte eine in feinen, gelben Nadeln krystallisirende Verbindung. Die wässerige, stark saure Lauge, zur Trockne eingedampft, ergab nur einen anorganischen, aus dem angewandten Brunnenwasser herrührenden Rückstand. Das Nitro-Dibenzoyl-α-Diamidophenol ist in Eisessig bei Erwärmung sehr leicht, in Alkohol sehr schwer, in Wasser gar nicht löslich. Analyse: Ber. 11.14 pCt. N; gef. 11.69 pCt. N.

Alle meine Bemühungen, aus dieser Verbindung durch Erhitzen mit conc. H Cl in zugeschmolzenen Röhren ein Diamidonitrophenol zu erhalten, blieben fruchtlos. Unter 100° war noch alles unzersetzt, bei 105° schon trat starke Zersetzung ein. Das fortwährende Auftreten von braunen, amorphen Massen bei meinen Versuchen, etwas mehr als Benzoësäure zu bekommen, schreckte mich von der Fortsetzung der Arbeit ab.

Vorstehende Untersuchungen unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. Post.

---

101. K. Stuckenberg: Ueber α-Amidonitrophenol, dessen Benzoylverbindung und ein Amidodinitrophenol.

(Eingegangen am 3. März.)

E. Henking (Inaug.-Diss., Göttingen, 1874) hat das α-Amidonitrophenol dadurch erhalten, dass er Orthoparanitrophenolammon mit Ammonsulfhydrat längere Zeit digerirte, die entstandene Lösung stark eindampfte, mit überschüssiger Essigsäure versetzte und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte. Amidonitrophenol und Dinitrophenolammon krystallisirten zu gleicher Zeit aus, weshalb er mit Aether behandelte, worin sich nur ersteres löste. Da nun aber, wie auch Henking angiebt, ein Theil des Dinitrophenols unzersetzt bleibt und bei meinen Versuchen sich ein grosser Theil des Amidonitrophenols beim Eindampfen der verdünnten Lösungen zersetzte, so versuchte ich es, die Verbindung auf einem anderen Wege darzustellen.

Ich löste das α-Dinitrophenol in wenig Alkohol, versetzte diese Lösung mit stärkstem Ammonsulfhydrat in solcher Menge, dass ein dünner Brei entstand (durch den Zusatz von $NH_4.SH$ fiel Dinitrophenolammon unter Entwicklung von H_2S aus) und leitete dann so lange H_2S ein, bis sowohl die Krystallmasse als auch die geringe Flüssigkeitsmenge eine dunkelrothbraune Färbung angenommen hatten. Den Krystallbrei trennte ich durch Filtration und starkes Pressen von der Flüssigkeit, trocknete ihn auf Ziegelsteinen und zog ihn mit Aether aus. Das Filtrat versetzte ich mit Eisessig, bis aller Schwefel ausgefallen war, filtrirte dann und dampfte auf dem Wasserbade ein. Den Eisessig neutralisirte ich hierauf mit starkem Ammonhydroxyd, liess in der Kälte auskrystallisiren, filtrirte, trocknete und behandelte wieder mit Aether. Beide Aetherauszüge vereinigte ich, verdunstete das Lösungsmittel und erhielt so dunkelrothe, fast schwarze, harte, sich äusserst fest an die Wandungen des Gefässes ansetzende Prismen und Krusten von α-Nitroamidophenol. Feingepulvert, in siedendes Wasser eingetragen, löste es sich anfangs mit blutrother, später gelbroth werdender Farbe auf. So vermied ich möglichst die Bildung des schwarzen Harzes in Wasser. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen, in orangefarbenen Prismen krystallisirenden Amidonitrophenols liegt zwischen 80 und 90° (Henking l. c.: bei etwa 70°), der des wasserfreien bei 142—143° (Henking l. c.: bei 135—136°). Die anderen Angaben Henking's über die Eigenschaften dieser schönen Verbinbindung stimmen mit meinen Beobachtungen überein.

Benzoyl-α-Amidonitrophenol $C_6H_3.NO_2.NH(C_6H_5CO).OH$. Wider Erwarten ging die Einwirkung von einem Molekül Benzoylchlorid auf ein Molekül Amidonitrophenol schon bei gewöhnlicher Temperatur, sogar unter gelinder Erwärmung, vor sich. In dem Maasse, wie sich das Benzoylchlorid mit der zu substituirenden

Verbindung mischte, verschwand die orangerothe Farbe der letzteren und eine weissliche trat dafür ein. Die entstandene, steinharte, weisse Masse, welche ich zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids nach dem Pulvern mit Binatriumcarbonat auskochte, war in Alkohol und Eisessig schwer löslich, zersetzte sich auch damit. Ich wandte daher Anilin an und erhielt aus diesem Lösungsmittel prachtvolle, etwas gelblich gefärbte Nädelchen. — Das Benzoyl-α-Amidonitrophenol ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich (beim Kochen damit erhält man stark gelbe Lösungen), in Wasser gar nicht, in Anilin sehr leicht löslich. Ueber 200° erhitzt, schmilzt es unter starker Zersetzung. Es erscheint unter dem Mikroskope in kleinen, im durchfallenden Lichte farblosen Säulen von rhombischem Querschnitt, welche im polarisirten Lichte die prächtigsten Farben zeigen. — Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
C	60,47 pCt.	60,66 pCt.
H	3,87 -	3,44 -
N	10,85 -	11,12 -

Nitro-Benzoyl-α-Amidonitrophenol. $C_6H_2.(NO_2)_2.NH(CO.C_6H_5).OH$. Beim Eintragen der vorigen Verbindung in rauchende Salpetersäure trat Zersetzung ein, durch Wasser fiel nichts aus. Es war daher geboten, mit etwas mehr als dergleichen Menge gewöhnlicher, concentrirter HNO_3, besser mit der gleichen Quantität Eisessig zu verdünnen, nur in kleinen Mengen zu nitriren und die Reaction im kühlen Raume vorzunehmen. Auf Zusatz von Wasser fiel eine feinkrystallinische, hellgelbe Masse nieder, die nur schwer sich in Eisessig löste und aus dieser Lösung noch in der Wärme in schönen, grüngelben Nadeln krystallisirte. Aus dem Filtrat hiervon erhielt ich beim starken Eindampfen noch eine geringe Menge eines in Eisessig zerfliesslichen, in Alkohol schwer löslichen, dunkelrothen Körpers, die aber zur Analyse nicht hinreichend war. Ebenso ergab die wässerige, stark saure Lauge des rohen Nitroproduktes beim Eindampfen eine kleine Menge eines in Eisessig zerfliesslichen, gelben Körpers, dessen Schmelzpunkt ich nicht einmal bestimmen konnte. — Nitro-Benzoyl-α-Amidonitrophenol ist in Eisessig schwer, in Alkohol noch viel schwerer, in Wasser gar nicht löslich. Im durchfallenden Lichte erscheint es als blassgrüne (monokline?) Säulen, die nur schwach auf polarisirtes Licht reagiren. Es schmilzt bei 218 — 219°.

Amidodinitrophenol $C_6H_2.(NO_2)_2.NH_2.OH$. Die vorige Verbindung erhitzte ich mit concentrirter HCl in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 130°, trennte darauf die entstandene, kaffeebraune Flüssigkeit durch Filtration von der ausgeschiedenen Benzoësäure und etwas unzersetzter Benzoylverbindung, dampfte dieselbe zur Trockene ein, löste den Rückstand in Alkohol und versetzte mit Wasser, worauf eine schöne, rothe Verbindung sofort fiel.

Dieses Verfahren wiederholte ich mehrere Male, die Filtrate engte ich immer wieder ein, wobei sich jener Körper als Oel abschied, löste in Alkohol und fällte mit Wasser. Mehrere Krystallisationen aus Alkohol ergaben dunkelrothe, derbe, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 169 — 170°; aus dem Filtrat hiervon setzten sich feine, orangefarbene, bei 168 — 170° schmelzende Nädelchen ab. — Das Amidodinitrophenol ist ziemlich schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht löslich bei Erwärmung in Benzol, Eisessig, Wasser und concentrirter HCl, in dieser mit brauner Farbe; zerfliesslich ist es in Anilin. Es ist etwas flüchtig, zersetzt sich aber stark dabei. Aus Chloroform krystallisirt, stellt es monokline Säulen mit stark spiegelnden Flächen dar, erscheint im durchfallenden Lichte dunkelroth durch hellroth bis gelb und reagirt auf polarisirtes Licht. — Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
C	36,18 pCt.	35,98 pCt.
H	2,51 -	2,84 -
N	21,10 -	21,07 -

Aus Mangel an Material und Zeit war es mir leider nicht möglich, durch Salze die Identität dieses Amidodinitrophenols mit der Pikraminsäure (Schmelzpunkt 165°) festzustellen. Ein leicht lösliches, leicht zersetzliches, salzsaures Salz, sowie ein körniges, gelbes, ebenfalls, wenn auch etwas schwerer zersetzliches Platindoppelsalz, wie sie Petersen von der Pikraminsäure beschreibt (Zeitschr. f. Chem. 1868, 377), habe ich auch bei diesem Amidodinitrophenol beobachtet.

Trotz des unbedeutenden Vergleichungsmaterials (Schmelzpunkt, Krystallisationsweise, Löslichkeitsverhältnisse) bin ich aber dennoch geneigt zu vermuthen, dass hier keine Isomerie, sondern eine Gleichheit vorliegt. Es hat nämlich Griess (Ann. Ch. Ph. 113, 201) gezeigt, wie man aus dem durch Einleiten von Salpetrigsäure-Anhydrid in eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure entstehenden Diazodinitrophenol durch Kochen mit Kaliumhydroxyd oder mit Bikaliumcarbonat das Kaliumsalz eines Dinitrophenols, des bis dahin einzig bekannten vom Schmelzpunkt 114° erhalten könne, dem nach neueren Untersuchungen die Stellung 1, 2, 4 zugeschrieben wird. Ich habe den Versuch Griess' etwas modificirt, indem ich nicht eine alkoholische Lösung anwandte, sondern durch mit Aether übergossenes Amidodinitrophenol kurze Zeit einen Strom von Salpetrigsäure-Anhydrid leitete. Die entstandene, intensiv gelbe, körnig krystallinische Masse trug ich nach der Verdunstung des Aethers in eine siedende Lösung von $Ba(OH)_2$ ein, wodurch bei starker Entwickelung von Stickgas eine gelbrothe Lösung sich bildete, die beim Verdampfen orangefarbene, leicht lösliche Nadeln eines Bariumsalzes abschied. Auf Zusatz von HCl zu der Lösung dieses Salzes fiel eine gelbe, in Alkohol leicht lösliche, aus diesem in breiten Nadeln krystallisirende

Säure aus, deren Schmelzpunkt ich allerdings nicht genauer als bei 106 — 109° liegend fand, von der ich aber dennoch ihrer ganzen Erscheinungsweise nach, sowie nach dem Aussehen und der Löslichkeit ihres Bariumsalzes mit voller Bestimmtheit behaupte, dass sie das α-Dinitrophenol war.

Hieraus könnte man schliessen, dass das von mir durch Nitrirung des α-Amidonitrophenols dargestellte Amidodinitrophenol mit der aus Pikrinsäure durch Reduction mittelst H_2 S entstandenen Pikraminsäure identisch ist. Wenn dies der Fall ist, — ich betone, dass ich es nicht wage, auf diese wenigen Beobachtungen hier etwas bestimmtes auszusprechen, sondern hier nur auf diese interessanten Verhältnisse hinweisen möchte, da Geschäfte mich hindern, meine Untersuchungen fortzusetzen — so kann man, wenn man 1, 2, 4, als die Stellung des α-Dinitrophenols und 1, 2, 4, 6 als die der Pikrinsäure annimmt, die Pikraminsäure als ein Orthoamidoorthoparanitrophenol und das α-Amidonitrophenol als ein Orthoamidoparanitrophenol auffassen. Es wäre dann sowohl bei der Reduction der Pikrinsäure als auch bei der des Orthoparanitrophenols durch H_2 S die Orthonitrogruppe angegriffen worden.

Vorstehende Untersuchungee wurden auf Veranlassung des Hrn. Dr. Post unternommen.

---

102. K. Stuckenberg: Ueber β-Diamidophenol, Benzoylverbindungen desselben und über β-Amidonitrophenol.

(Eingegangen am 3. März.)

1) β-Diamidophenol $C_6H_3.(NH_2)_2.OH$. Eine Mischung von Diorthonitrophenol (Schmelzpunkt 64°), Zinn und Salzsäure im Verhältnisse 1 : 4 : 12 gerieth nach kurzer Zeit in lebhaftes Kochen, die Reaction war bald beendet, es resultirte eine klare Flüssigkeit, welche vom überschüssigen Zinn abfiltrirt und mit concentrirter H Cl versetzt wurde. Das salzsaure β-Diamidophenol fiel sofort in feinen, langen, farblosen Nadeln. Auch hier umging ich die lästige Fällung des Zinns durch H_2 S, indem ich die Krystallmasse mehrere Male in wenig Wasser löste und mit concentrirter H Cl fällte. Aus diesem Salze konnte ich ebenso wenig als Henking aus dem entsprechenden α-Salze durch irgend ein Hydroxyd die Basis abscheiden; stets erhielt ich braune amorphe Flocken.

Die Salze des Diorthoamidophenols zersetzen sich im directen Sonnenlichte, indem sie sich zuerst roth, dann grau färben; im zerstreuten Lichte lassen sie sich lange ohne merkliche Veränderung aufbewahren. Ihre Lösungen zersetzen sich rasch an der Luft unter Abscheidung brauner Flocken, durch Kochen wird diese Zersetzung

beschleunigt; sie müssen daher, sollen sie lange stehen, mit H_2S gesättigt werden, um durch eine Atmosphäre dieses Gases den Zutritt der Luft zu verhindern. Oxydirende Substanzen erzeugen blutrothe Lösungen, die sich rasch unter Abscheidung brauner Flocken zersetzen. Silberlösungen werden von ihnen reducirt.

Salzsaures Diorthoamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2 . OH . 2HCl$. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol (es kann hierdurch aus wässrigen Lösungen gefällt werden), gar nicht in Aether. In verdünnter HCl löst es sich beim Erwärmen und wird daraus in langen, ziemlich derben Nadeln erhalten. Stark salzsaure Lösungen können, ohne dass ein Zerfallen eintritt, auf dem Wasserbade eingedampft werden. Verdünnte wässrige Lösungen können bei Anwesenheit von etwas Salzsäure über Schwefelsäure zu grossen, derben, zugespitzten Prismen verdunstet werden. Im durchfallenden Lichte erscheint das Salz farblos, im polarisirten bietet es nur schwachen Farbenwechsel dar. Analyse: Ber. 36.04 pCt. Cl; gef. 35.73 pCt. Cl.

Schwefelsaures Diorthoamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2 . OH . H_2SO_4$ entsteht auf Zusatz von etwas überschüssiger Schwefelsäure zu einer concentrirten Lösung des vorigen Salzes oder durch Lösen desselben in verdünnter H_2SO_4 in der Wärme. Nach dem Erkalten scheidet man das schwefelsaure Salz durch Alkohol ab. Dasselbe stellt so eine aus glänzenden, im durchfallenden Lichte hellgelb (wohl nur in Folge von Zersetzung) erscheinenden Nadeln bestehende Masse dar; es reagirt nicht sehr stark auf polarisirtes Licht. Die Krystalle sind schlecht ausgebildet; durch zahlreiche zur Hauptaxe in schiefen Winkeln angeordnete Mikrolithe erhalten sie gesägte Kanten. Beim Erhitzen auf 120—125° verlor das Salz kein Wasser, wurde aber farblos. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, gar nicht in Aether, sehr leicht in Wasser. — Analyse: Ber. 44.14 pCt. H_2SO_4; gef. 44.16 und 43.97 pCt. H_2SO_4.

Dibenzoyl-β-Diamidophenol $C_6H_3 . (NH . CO . C_6H_5)_2 . OH$. Ich erhitzte fein zerriebenes salzsaures Diorthoamidophenol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid im Kölbchen im Oelbade. Zwischen 60 und 70° entwich aus dem aufgesetzten Rohre viel Salzsäuregas, erst bei 170° fand eine Blasenentwicklung statt, bei 195° war die Reaction beendet. Es war ein ziemlich leichtflüssiger Brei entstanden, den ich sofort mit Binatriumcarbonatlösung digerirte. Beim Filtriren setzte sich aus dem Filtrate ein schmutzig gelber Körper ab. Nachdem ich das Rohprodukt mehrere Male in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt hatte, bis die anfangs milchig ablaufende Flüssigkeit klar blieb, löste ich in Benzol und erhielt hieraus farblose, aber gewöhnlich durch äusserst schwer zu entfernende Zersetzungsprodukte grünlich gefärbte kurze Säulchen vom Schmelzpunkt 209—213°, die auf polarisirtes Licht reagirten. — Dibenzoyl-Diorthoamidophenol löst

sich sehr leicht in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol. Analyse: Ber. 8.43 pCt. N; gef. 8.29 pCt. N.

Tribenzoyl-β-Diamidophenol

$C_6H_3 . N(CO . C_6H_5)_2 . NH(CO . C_6H_5) . OH.$

Der oben erwähnte schmutzig gelbe Körper erschien nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol als ein Gemenge von langen, feinen, etwas gelblich gefärbten Nadeln und dunkelrothen, harten Krystallen von der Grösse eines Stecknadelknopfes, von denen sich bei der Behandlung mit Chloroform nur die Nadeln lösten. Das in Chloroform unlösliche Tribenzoyl-Diorthoamidophenol setzte sich aus einer Lösung in Alkohol in fast farblosen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 183—184° ab. Unter dem Mikroskope stellt es auf polarisirtes Licht reagirende, ziemlich stark dichroitische Säulen dar. — Analyse: Ber. 6.42 pCt. N; gef. 6.46 pCt. N.

Tetrabenzoyl-β-Diamidophenol

$C_6H_3 . [N(CO . C_6H_5)_2]_2 . OH.$

Der in Chloroform zerfliessliche Theil ergab bei weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol im durchfallenden Lichte farblos bis bräunlich gelb erscheinende, dünne Täfelchen, die zwar auf polarisirtes Licht reagirten, aber nur hell und dunkel erschienen. Diese Verbindung ist, wie die vorige, in Wasser gar nicht, in Alkohol ebenso leicht, in Benzol und Aether leichter löslich. Schmelzpunkt 182°. Die beiden reinen Verbindungen zeigen gemischt den Schmelzpunkt 175—177°. — Analyse: Ber. 5.19 pCt. N; gef. 5.19 pCt. N.

2) β-Amidonitrophenol $C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . OH$. Ich stellte dasselbe auf dem nämlichen Wege her wie das α-Amidonitrophenol (s. vor. Abhandlung). Bei meinen ersten Versuchen war die Ausbeute befriedigend, fast alles Dinitrophenol war zersetzt. Alle anderen Versuche indessen, diese Verbindung so oder mit kleinen Abänderungen (Dinitrophenol mit conc. $NH_4 . OH$ übergossen und dann mit H_2S behandelt, oder mit conc. $NH_4 . SH$ auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt) darzustellen, ergaben nach der Abscheidung des Schwefels durch Eisessig immer Zersetzung, sogar schon beim längeren Stehen der mit H_2S gesättigten Lösungen. Das Orthoamidoparanitrophenol scheint bedeutend beständiger zu sein als das Orthoamidoorthonitrophenol, denn die nebeneinander und unter denselben Bedingungen ausgeführten Darstellungen dieser beiden Verbindungen ergaben für erstere eine sehr gute Ausbeute, während letztere sich fortwährend zersetzte.

Zur Reinigung löste ich das Rohprodukt mehrere Mal in Alkohol und fügte die doppelte Menge siedenden Wassers hinzu, bis die beim Filtriren ablaufende (anfangs milchig trübe) Flüssigkeit klar blieb. Das so erhaltene β-Amidonitrophenol stellte rothe Nadeln vom Schmelzpunkte 110—111° dar, die im durchfallenden Lichte hellgelb bis blut-

roth erschienen und ziemlich stark auf polarisirtes Licht reagirten. Es ist zerfliesslich in Eisessig, Benzol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, ziemlich in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der heissen wässerigen Lösung wurde diese schmutzig trübe; Bikaliumpyrochromat färbte nur ein wenig dunkler; Salpetersäure entfärbte die Lösung, brachte aber bei weiterem Eindampfen einen hellgelben, wie von einem Nitrophenol herrührenden Farbenton hervor. Zerfliesslich ist das Amidonitrophenol in einer ziemlich concentrirten Lösung von Zinnchlorür, eine farblose Flüssigkeit wird erhalten. — Analyse: Ber. 46.75 pCt. C, 3.33 pCt. H, 18.18 pCt. N; gef. 45.96 pCt. C, 4.48 pCt. H, 18.25 pCt. N.

Schwefelsaures β-Amidonitrophenol $(C_6 H_3 . NO_2 . NH_2 . OH)_2 . H_2 SO_4$. β-Amidonitrophenol löst sich sehr leicht bei Erwärmung in verd. $H_2 SO_4$, aus welcher Lösung man das in feinen, farblosen Blättchen krystallisirende Salz durch starken Alkohol ausfällen kann. Beim Umkrystallisiren muss man sehr vorsichtig verfahren, da Wasser, noch mehr aber Alkohol die Verbindung zersetzt, die Laugen sind stets roth gefärbt. Das getrocknete Salz ist von ausgezeichnetem Glanze. Unter dem Mikroskope zeigt es im durchfallenden Lichte farblose Säulchen, die im polarisirten Lichte schwache Farbenerscheinungen darbieten. In Wasser ist es ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich. — Analyse: Ber. 24.14 pCt. $H_2 SO_4$; gef. 24.03, 24.53, 24.24 pCt. $H_2 SO_4$.

Auch diese Arbeit unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. Post.

---

103. A. W. Hofmann: Noch ein Wort über das Chrysoïdin.

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung des Hrn. Witt wird ein Schreiben des Hrn. P. Griess mit Interesse gelesen werden, dessen Veröffentlichung unter Zustimmung des Verfassers erfolgt.

Burton on Trent, 20 Febr. 1877.

In dem letzten Hefte der Berichte haben Sie eine Abhandlung über das Chrysoïdin veröffentlicht, welche meine Aufmerksamkeit in einem hohen Grade in Anspruch genommen hat. Schon seit längerer Zeit nämlich habe ich mich ebenfalls mit der Untersuchung dieses und ähnlicher Farbstoffe beschäftigt, und in der That ist mir die Natur derselben schon vor beinahe einem Jahr vollkommen klar gewesen. Entdeckt wurde das Chrysoïdin von Herrn Caro in Mannheim und, unabhängig von diesem, auch von Herrn O. Witt in London, von welch letzterem es auch, bez. von seiner Firma: Williams, Thomas u. Dower, zuerst in den Handel gebracht wurde. In der South Kensington Exhibition fand sich vergangenen Sommer ein sehr schönes Präparat davon vor, welches Herr Witt unter seinem Namen ausgestellt hatte. In Folge einer Unterredung, welche die Herren Caro und Witt vergangenes Frühjahr in London hatten, kamen beide dahin überein, dass es aus Geschäftsrück-

sichten wünschenswerth sei, wenn die Darstellung des Farbstoffs vorläufig noch geheim gehalten werde, und es ist dieses der Grund gewesen, dass bis jetzt noch nicht veröffentlicht worden ist. Es war Herr Caro, welcher mir bereits Anfangs Jan. 1876, die Untersuchung des in Rede stehenden Körpers anbot, bei welcher Gelegenheit er mich auch schon mit seiner Zusammensetzung bekannt machte. Ferner hatte er auch schon damals dieselbe Beobachtung wie Sie gemacht, dass nämlich das aus dem Arppe'schen Nitranilin entstehende Diamidobenzol keinen Farbstoff liefert. Da ich mich nun später überzeugte, das auch dem von mir dargestellten, bei 99° schmelzenden Diamidobenzol, die farbstoffbildende Eigenschaft abgeht, so habe ich eine ganze Anzahl von Diamidoverbindungen auf ihr Verhalten gegen Diazoverbindungen untersucht, um womöglich das Gesetz aufzufinden, durch welches die Bildung färbender Körper bedingt ist, in welcher Beziehung ich nun auch erfolgreich gewesen bin. Das Gesetz ist nämlich dieses: Die Bildung der Chrysoïdinfarbstoffe ist vollkommen unabhängig von der Natur der Diazoverbindungen, aber abhängig von der Constitution der Diamidoverbindungen, und zwar in der Weise, dass sie nur dann stattfindet, wenn die letzteren (mögen diese Säuren oder Basen sein), die beiden Amidogruppen, nach der Kekulé'schen Theorie, in der Metastellung (1.3) enthalten.

Ich benutze diese Gelegenheit auch meinerseits noch ein Wort über die von den HH. Caro und Witt entdeckte Substanz hinzuzufügen. Ich hatte in meiner Notiz über diesen Gegenstand gesagt, dass ich in der Literatur keine Angaben über das Chrysoïdin hatte finden können. An diese Bemerkung anknüpfend macht mich Hr. Witt darauf aufmerksam, dass sich eine Notiz über den fraglichen Körper in dem Catalog der Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in South Kensington befinde, welcher „durch die interessanten kleinen Abhandlungen, die er enthielt, gewiss eine bleibende Stellung in der chemischen Literatur einnehmen wird.“ Ich will die Trefflichkeit des gedachten Cataloges gewiss nicht in Frage stellen, aber ich kann doch die Bemerkung nicht unterdrücken, dass ein Chemiker, dem es darum zu thun ist, den Fachgenossen seine Entdeckungen mitzutheilen, leicht sicherere und allgemeiner zugängliche Wege der Veröffentlichung finden wird, als einen Ausstellungs-Catalog. Die von den HH. Williams, Thomas und Dower in dem Londoner Calalog veröffentlichte Notiz, von welcher ich erst durch Hrn. Witt Kenntniss erhielt, lautet wie folgt:

„Das Chrysoïdin ist, je nach seiner Qualität, das Sulfat oder Chlorhydrat einer neuen zweisäurigen (?) Base, welche der Benzolreihe angehört. Es ist ein werthvoller orangegelber Farbstoff, welcher der Leichtigkeit wegen, mit der er krystallisirt, in einem Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden kann. Ausser dem Phosphin ist es der einzige basische gelbe Farbstoff; da es aber als Ergebniss eines directen Processes nicht als Nebenproduct

---

[1]) Catalogue of the Special Loan Collection of Scientific Apparatus of the South Kensington Museum 943.

erhalten wird, so lässt es sich zu einem weit niedrigeren Preise darstellen als das Phosphin, dessen Färbekraft und Schönheit der Tinte es erreicht, in manchen Anwendungen sogar noch übertrifft. Es kann aus neutralen oder schwach basischen Bädern gefärbt werden und besitzt eine grosse Anziehung für Seide, Wolle und selbst für ungebeizte Baumwolle. Gebeizte Baumwolle färbt sich gelb oder orange, je nach der Natur der Beize. Es färbt sich leicht mit Magenta und anderen rothen Farben, indem ein Scharlach von grosser Reinheit und Schönheit erzeugt wird. Das Chrysoïdin ist neuerdings von Hrn. Otto N. Witt in unserem Laboratorium entdeckt worden."

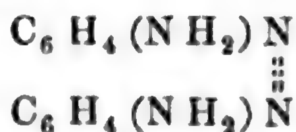
Dies die Angaben in der Literatur, deren Nichtkenntniss Hr. Witt mir vorwirft. Dieselben sind, wie man sieht, über die Zusammensetzung und Bildungsweise des Chrysoïdins (d. h. über diejenigen Punkte, welche den Chemiker zumal interessiren) sehr knapp gehalten und Jedermann begreift, dass Hr. Witt, wenn er nicht mehr von seiner Entdeckung mittheilen wollte, die gewöhnlichen Wege der Veröffentlichung verschmähen musste.

Nennen wir aber doch, wie dies Hr. Griess mit Freimuth gethan hat, die Dinge bei ihrem wahren Namen. Es leuchtet ein, dass Hr. Witt „geschäftliche" Gründe hatte, die Natur seiner schönen Entdeckung der Welt einige Zeit lang vorzuenthalten. Wer könnte ihm dies verübeln? Warum sollte der Chemiker die Arbeit seines Geistes nicht substantiell verwerthen, wie es der Schriftsteller und der Künstler thut? Ueber den einzuschlagenden Weg kann man allerdings verschiedener Ansicht sein. Wenn aber ein Chemiker sich entschliesst, die Natur seiner Entdeckung geheimzuhalten, während er den Gegenstand derselben auf den Markt bringt, so dass ihn Jeder kaufen kann, so darf er sich schliesslich nicht wundern, wenn das Geheimniss von ephemerer Dauer ist. Die Zeit der Arcanisten ist vorüber. Wer in dem letzten Viertel des neunzehnten Jahrhunderts seinen Fachgenossen ein chemisches Räthsel aufgeben will, der muss sich schon darauf gefasst machen, dass dieses Räthsel früher oder später gerathen wird.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass ich angesichts der Mittheilungen der HH. Witt und Griess die in meiner Notiz angedeutete Richtung nicht weiter verfolgen werde.

Ich will nur noch einen Irrthum rectificiren, auf den mich Hr. Griess aufmerksam gemacht hat. Ich hatte die bei der Reduction des Chrysoïdins sich bildende Base für Diamidobenzol gehalten, während dieselbe nach den Versuchen des Hrn. Griess Triamidobenzol ist, welches sich neben Anilin bildet. Ich habe diese Versuche wiederholt und in der That die Abspaltung von Anilin constatirt, ferner auch, dass die krystallinische Base kein Diamidobenzol ist. Es ist mir nicht gelungen, eine für die Analyse hinreichende Menge zu gewinnen. Ist dieselbe aber, wie dies Hr. Griess beobachtet hat,

Triamidobenzol, so würde sich die Constitution des Chrysoïdins nicht durch die symmetrische Formel



$$\begin{array}{r} C_6H_4(NH_2)N \\ \vdots\vdots \\ C_6H_4(NH_2)N \end{array}$$

sondern durch die unsymmetrische

$$\begin{array}{r} C_6H_5N \\ \vdots\vdots \\ C_6H_3(NH_2)_2N \end{array}$$

darstellen.

---

104. A. Michael u. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXVII.)

Die Einwirkung eines wasserentziehenden Mittels, und zwar des entwässerten Chlorzinks, auf Essigsäureanhydrid ist schon von Bauer[1]) untersucht worden. Er erhielt dabei einen huminartigen Körper, dessen Eigenschaften nicht gerade zur weiteren Untersuchung einluden. Wir haben die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride wieder aufgenommen, und wählten zunächst ein Gemenge von Zweien, des bekanntlich so reactionsfähigen Phtalsäureanhydrids und des Essigsäureanhydrids. Als wasserentziehendes Mittel wurde das in der letzten Zeit mit grossem Erfolge benutzte wasserfreie Natriumacetat angewandt.

Ein Gemisch von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, 2 Mol. Essigsäureanhydrid, und 1 Mol. entwässerten, feingepulverten, essigsauren Natriums wird in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde in gelindem Sieden erhalten. Die Flüssigkeit schäumt dabei anfangs auf; etwa zehn Minuten, nachdem sie ruhig kocht, wird die Operation unterbrochen. Die noch flüssige Masse, welche zuerst farblos, nach und nach eine tief gelbrothe Farbe angenommen hat, wird in die 5 bis 6fache Menge heissen Wassers gegossen, einige Minuten gekocht und heiss filtrirt. Im Laufe einiger Stunden setzt sich ein gelber körniger Niederschlag ab, welcher abfiltrirt und auf folgende Weise gereinigt wird. Man kocht ihn mehrmals mit Wasser aus, um etwa noch vorhandene Phtalsäure zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird in viel Weingeist gelöst, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und einige Zeit sich selbst überlassen. Die sich ausscheidenden Krystalle sind vollkommen rein.

[1]) Wien. Acad. Ber. XLIII, (2. Abth.) 709.

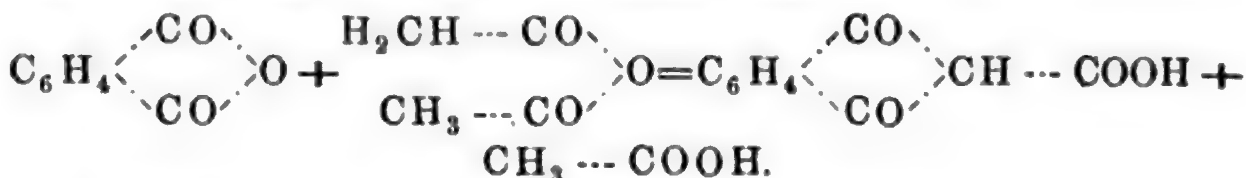
Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet. für $C_{10}H_6O_4$	Erhalten. I.	II.
C	63.16	63.49	63.05
H	3.16	3.34	3.47.

Der Körper stellt hellbraune, kleine, gekrümmte Krystalle dar, welche zwischen 243° — 246° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Er ist in Wasser, kaltem wie heissem, fast vollkommen unlöslich und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Phtalsäureanhydrid. Auch in kaltem Alkohol ist er unlöslich; in mehrfachem Volum heissen Alkohols löst er sich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. In kaltem Benzol vollkommen unlöslich, in heissem nur sehr unbedeutend, löst er sich dagegen ziemlich leicht in heisser Essigsäure auf Dieses Verhalten ermöglicht, dass die Substanz in den heissen, wässrigen essigsäurhaltigen Auszug der Rohschmelze übergeht. Die Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, als solche löst sie sich in Alkalien und wird durch überschüssige Säure wieder gefällt. Löst man sie in Ammoniak, verjagt den Ueberschuss des letzteren, und setzt eine genügende Menge Silbernitrat hinzu, so scheidet sich das Silbersalz als ein in kaltem Wasser ziemlich unlöslicher Niederschlag aus.

Lässt man das oben erwähnte Gemenge von Phtalsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4 bis 5 Stunden lang gelinde sieden, so scheint der Vorgang ein wesentlich anderer zu sein, als der soeben beschriebene. Beim Ausziehen mit heissem Wasser bleibt eine reichliche Menge eines gelbbraunen Rückstandes ungelöst, der noch nicht rein erhalten wurde. Die beschriebene Substanz scheint durch die weitere Einwirkung zersetzt zu sein.

Das erste Stadium dieser Reaction ist leicht verständlich. Sie verläuft ganz ähnlich wie die von Perkin [1]) beschriebene Synthese von Zimmtsäure aus Benzoylwasserstoff und Essigsäureanhydrid. Die Formel $C_{10}H_6O_4$ löst sich in $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH{-}COOH$ auf, und der Vorgang lässt sich folgendermaassen darstellen:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix}H_2CH-CO\\CH_3-CO\end{matrix}\!\!\left.\right\rangle O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH - COOH + CH_3-COOH.$$

Die von uns erhaltene Säure ist demnach als eine Phtalylessigsäure zu bezeichnen. Die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Gemenge anderer Säureanhydride, resp. Säureanhydride und Säureäther

[1]) Diese Berichte VIII. 1599.

gedenken wir weiter zu verfolgen. Es dürfte auch von Interesse sein, die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Aethylaldehyd zu versuchen. Wir hoffen, der Gesellschaft in Bälde Weiteres darüber mittheilen zu können.

---

105. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Ueber die Darstellung von Isomeren der Hemipinsäure, Opiansäure und Quercimerinsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXVIII.)
Vorgetragen von Hrn. Tiemann.

Wir[1]) haben vor einigen Monaten gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf Vanillinsäure in alkalischer Lösung Aldehydovanillinsäure neben Vanillin[2]) gebildet wird. Aus der Paroxybenzoësäure[3]) entstehen unter gleichen Bedingungen Orthoaldehydoparoxybenzoësäure und Paroxybenzaldehyd. Wir haben aus der vollständigen Analogie im Verhalten der beiden Oxysäuren geschlossen, dass in der Vanillinsäure das am Benzolkern haftende Hydroxyl, wie in der Paroxybenzoësäure, der Carboxylgruppe gegenüber die Parastellung einnimmt, und dass in der Aldehydovanillinsäure die Aldehydgruppe zum Hydroxyl, wie in der Orthoaldehydoparoxybenzoësäure, in der Orthostellung steht. Wässerige Lösungen der Aldehydovanillinsäure geben mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Reaction und werden, selbst wenn sie stark verdünnt sind, durch Alkalilauge und Ammoniak intensiv gelb gefärbt. Dieses Verhalten, welches für alle Abkömmlinge des Orthoxylbenzaldehyds charakteristisch ist, bestätigt die soeben gemachte Folgerung. Die Vanillinsäure ist ein Methylderivat der Protocatechusäure, der para- und metahydroxylirten Benzoësäure. Wenn in der Vanillinsäure, wie erläutert worden ist, das Hydroxyl in der Parastellung zur Carboxylgruppe steht, so muss dieser gegenüber das vorhandene Methoxyl die Metastellung einnehmen. Da die Aldehydovanillinsäure sich gleichzeitig von der

---

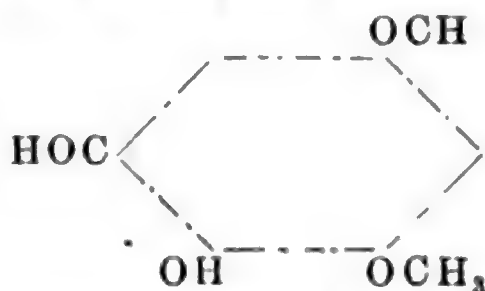
[1]) Diese Berichte IX, S. 1278.

[2]) Das auf diese Weise dargestellte Vanillin, welches wir zur Zeit der ersten Veröffentlichung nur an seinen äusseren Eigenschaften erkannt hatten, ist inzwischen von uns auch analysirt worden; wir haben dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.
C_8	96	63.15 pCt.	63.38 pCt.
H_8	8	5.26 -	5.70 -
O_3	48	31.59 -	—
	152	100.00 pCt.	

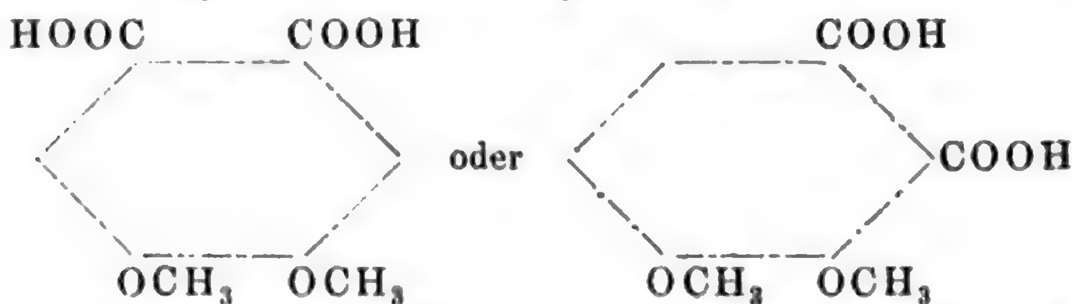
[3]) Diese Berichte IX, S. 1274.

Vanillinsäure und dem Salicylaldehyd ableitet, so lässt sich ihre Zusammensetzung durch das folgende Schema versinnlichen:



Wenn die Beobachtungen und Folgerungen, welche zur Aufstellung dieses Schemas geführt haben, richtig sind, so muss die Aldehydovanillinsäure der Halbaldehyd einer hydroxylirten und methoxylirten Isophtalsäure sein.

Die HH. Beckett und Alder-Wright[1]) haben gezeigt, dass die nach der Formel $C_{10}H_{10}O_6$ zusammengesetzte Hemipinsäure, welche bei der Oxydation des Narcotins entsteht und der aromatischen Reihe angehört, zwei Carboxylgruppen enthält und, wie die Orthophtalsäure, durch Abspaltung von Wasser leicht in ein Anhydrid übergeführt werden kann. Sie folgern daraus, dass die Hemipinsäure ein Derivat der Orthophtalsäure sei. Die bei der soeben erwähnten Darstellung der Hemipinsäure sich gleichzeitig bildende Opiansäure, welche die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt, ein Atom Sauerstoff weniger als die Hemipinsäure enthält und bei der Oxydation in diese übergeht, kann nur der Halbaldehyd der Hemipinsäure sein. Da Opiansäure, wenn man Kohlensäure daraus abspaltet, in Methylvanillin, d. i. Dimethylprotocatechualdehyd, übergeführt wird, so schliessen die HH. Beckett und Alder-Wright weiter, dass die Hemipinsäure eine dimethoxylirte Orthophtalsäure sei, deren Zusammensetzung durch eine der beiden folgenden Formeln ausgedrückt werde:

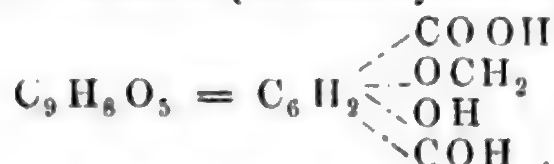


Sowohl die Aldehydovanillinsäure, als auch die Hemipinsäure sind, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, Derivate der Protocatechusäure; gleichwohl dürfen die analog zusammengesetzten Abkömmlinge beider Säuren nur isomer und nicht identisch sein, wenn wirklich die erstere sich von der Isophtalsäure, die zweite aber von der Orthophtalsäure ableitet. Diese Voraussetzung ist durch die im Folgenden beschriebenen Versuche bestätigt worden.

[1]) Journal Chem. Soc. 1876, March. 281.

Wir haben, um die nahen Beziehungen, welche zwischen den soeben erwähnten, analog zusammengesetzten Verbindungen bestehen, auch äusserlich hervortreten zu lassen, uns bei der Bezeichnung der aus der Aldehydovanillinsäure dargestellten Körper derselben Nomenclatur bedient, welche die HH. Beckett und Alder-Wright auf die Oxydationsproducte des Narcotins angewendet haben. Wir heben nur noch hervor, dass die genannten Forscher diejenigen Verbindungen, welche aus der Hemipinsäure resp. Opiansäure durch Austausch der in den beiden Methoxylgruppen dieser Säuren vorhandenen Methylreste gegen Wasserstoff entstehen, normale oder Norhemipinsäure resp. Noropiansäure nennen und die Verbindungen, welche sich bilden, wenn ein gleicher Austausch nur in einer der beiden Methoxylgruppen erfolgt, als Methylnorhemipinsäure, resp. Methylnoropiansäure bezeichnen.

Aldehydovanillinsäure (Isomethylnoropiansäure).



Die Aldehydovanillinsäure, von welcher wir bei unseren Versuchen ausgegangen sind, haben wir in der früher beschriebenen Weise aus Vanillinsäure dargestellt. Um über die Zusammensetzung und die Reinheit der von uns weiter verarbeiteten Verbindung absolute Sicherheit zu erlangen, haben wir dieselbe auch neuerdings wiederholt analysirt und dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_7	108	55.10	54.97	54.72
H_8	8	4.07	4.63	4.35
O_5	80	40.82	—	—
	196	100.00.		

Die oben aufgestellte Formel wird durch diese Resultate von Neuem bestätigt.

Die Eigenschaften der Aldehydovanillinsäure sind bereits (diese Berichte IX, 1281) beschrieben.

Salze der Aldehydovanillinsäure.

In der Aldehydovanillinsäure ist sowohl der Wasserstoff der Carboxylgruppe als auch des am Benzolkern haftenden Hydroxyls durch Metalle vertretbar; sie bildet daher zwei Reihen von Salzen (neutrale und basische).

Die Kalium- Natrium- und Ammoniaksalze sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösungen besitzen eine charakteristische gelbe Farbe.

Aus einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung der Aldehydovanillinsäure werden durch Bariumchlorid und Calciumchlorid

schwer lösliche, voraussichtlich basische Barium- und Calciumsalze gefällt.

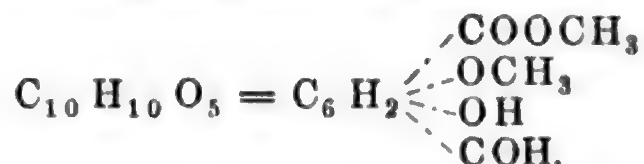
Wenn man eine concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfersulfat versetzt, so fällt ein grünes Kupfersalz aus, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löst. Auch Fehling'sche Lösung wird durch Aldehydovanillinsäure grün gefärbt; es scheidet sich jedoch selbst beim Kochen der Lösung kein Kupferoxydul ab.

Durch Bleiacetat wird schon aus wässerigen Lösungen der Säure ein krystallinisches Bleisalz gefällt; der Niederschlag vermehrt sich, wenn man Ammoniak hinzufügt.

Eine wässerige Lösung der Aldehydovanillinsäure wirkt auf Silberlösung auch beim Erhitzen nicht reducirend ein. Aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung wird durch Silbernitrat ein gelblich weisses Silbersalz gefällt, welches sich durch Silberabscheidung schwärzt, wenn man es in heissem Wasser zu lösen versucht.

Es ist uns nicht gelungen, die Aldehydovanillinsäure durch directe Oxydation in eine Dicarbonsäure überzuführen.

Aldehydovanillinsaurer Methylaether
(Isomethylnoropiansaurer Methylaether)



$$C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_2\begin{cases}COOCH_3\\OCH_3\\OH\\COH.\end{cases}$$

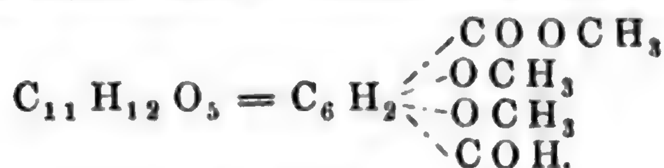
Wenn man 1 Mol. Aldehydovanillinsäure zusammen mit 2 Mol. Kaliumhydrat in absolutem Methylalkohol löst, die Lösung mit überschüssigem Jodmethyl 4—5 Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 100° digerirt, aus der vom ausgeschiedenen Kaliumjodid abgegossenen Flüssigkeit den grössten Theil des Methylalkohols und das unzersetzte Jodmethyl durch Verdampfen verjagt, darauf Wasser hinzufügt und mit Aether ausschüttelt, so lösen sich die aus der Aldehydovanillinsäure unter diesen Bedingungen gebildeten aetherartigen Verbindungen in dem letzteren auf. Wir haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die Aldehydovanillinsäure zwei Reihen von Salzen zu bilden vermag; in gleicher Weise können daraus verschiedene Aether entstehen, je nachdem der Wasserstoff in der Carboxyl- und in der Hydroxylgruppe oder nur in einer dieser Gruppen durch Methyl ersetzt wird.

Die obige aetherische Lösung wird mit stark verdünnter Alkalilauge geschüttelt, bis diese sich nicht mehr gelb färbt. Man hebt die Aetherschicht ab und säuert die wässerige alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an.

Es werden dadurch zu Flocken zusammengeballte, gelbe Nadeln gefällt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 134—135°

schmelzen. Die reine Verbindung wird auch von einer Lösung von Natriumcarbonat aufgenommen, zersetzt dieses Salz aber nicht mehr, wie die Aldehydovanillinsäure, unter Kohlensäureentwickelung. Der Körper zeigt also das Verhalten eines Phenoles und nicht mehr das einer Säure. Er ist darnach der Methyläther der Aldehydovanillinsäure und durch Aetherificirung nur der Carboxylgruppe dieser Säure entstanden. Durch Kochen mit Alkalilauge ist die Verbindung, wie alle Säureäther, leicht zu zerlegen; die auf diese Weise daraus zurückgewonnene Aldehydovanillinsäure schmolz genau bei 221—222°. Da über die Zusammensetzung des obigen Aethers Zweifel nicht obwalten können, haben wir von einer Analyse desselben Abstand genommen.

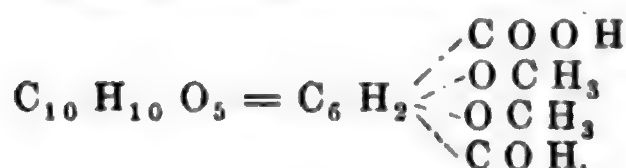
Isoopiansaurer Methyläther
(Methylaldehydovanillinsaurer Methyläther)



Die im Vorstehenden erwähnte, mit verdünnter Alkalilauge behandelte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, welches selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich ist und sich bei dem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel als weisse, voluminöse, aus einem Haufwerk feiner, verfilzter Nadeln bestehende Masse abscheidet. Die Verbindung schmilzt trocken bei 98—99°, unter Wasser jedoch schon früher und besitzt einen charakteristischen, aromatischen Geruch. Von verdünnter Alkalilauge wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Sie kann nach ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nur der Methyläther der methylirten Aldehydovanillinsäure d. i. der Isoopiansäure sein. Diese Voraussetzung wird durch die damit angestellte Elementaranalyse bestätigt; wir haben dabei die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie. I.	Versuch. II.
C_{11}	132	58.93 pCt.	59.06 pCt.
H_{12}	12	5.35 -	5.73 -
O_5	80	35.72 -	—
	224	100.00.	

Isoopiansäure
(Methylaldehydovanillinsäure)



Der isoopiansaure Methyläther wird durch heisse Alkalilauge leicht zu Isoopiansäure und Methylalkohol verseift. Die aus dem reinen

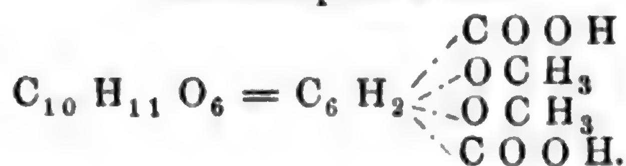
Aether dargestellte Isoopiansäure krystallisirt aus siedendem Wasser beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 210—211° (uncorr.) schmelzen.

Die Isoopiansäure geht mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine schwer lösliche Doppelverbindung ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie, wie die Aldehydovanillinsäure, mit intensiv gelber Farbe gelöst, von Alkalilauge wird sie dagegen ohne Farbenveränderung aufgenommen, auch mit Eisenchlorid giebt sie keine Reaction.

Salze der Isoopiansäure.

Die Alkali- und Ammoniaksalze der Säure sind in Wasser leicht löslich. Barium- und Calciumchlorid bringen selbst in einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes keine Niederschläge hervor. Kupfersulfat fällt aus dieser Lösung ein bläulich weisses Kupfersalz, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst; auf Zusatz von Bleiacetat scheidet sich ein schwer lösliches krystallinisches Bleisalz ab. Wenn man eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat versetzt, so wird ein weisses Silbersalz gefällt, welches sich aus heissem Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren lässt.

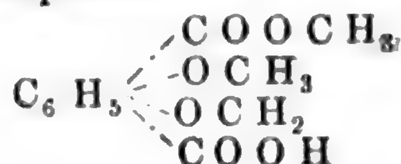
Isohemipinsäure



$$C_{10}\,H_{11}\,O_6 = C_6\,H_2 \begin{cases} COOH \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ COOH. \end{cases}$$

Die Isopiansäure geht bei der Oxydation in eine Dicarbonsäure, die Isohemipinsäure, über. Noch leichter lässt sich die letztere indirect, durch Oxydation des isoopiansauren Methyläthers, darstellen. Man vertheilt zu diesem Zwecke die soeben erwähnte Verbindung in Wasser, erwärmt auf ca. 70° und lässt darauf etwas mehr als die berechnete Menge einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat (1 Th. $KaMnO_4$ auf 50 Th. H_2O) unter fortwährendem Schütteln hinzufliessen. Die von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte, farblose Flüssigkeit welche, wenn man Kaliumpermanganat im richtigen Verhältniss angewandt hat, neutral reagirt, wird durch Verdampfen auf ein geringes Volum gebracht.

Wenn man nach dem Erkalten mit Schwefelsäure ansäuert, so scheidet sich eine Verbindung in farblosen, bei etwa 167° (uncorr.) schmelzenden Nadeln aus, welche ihrer Bildungsweise nach der Monomethyläther der Isohemipinsäure:



$$C_6\,H_5 \begin{cases} COOCH_3, \\ OCH_3 \\ OCH_2 \\ COOH \end{cases}$$

sein muss, von uns jedoch nicht weiter untersucht ist. Wir haben dieselbe durch Verseifen mit Alkalilauge alsbald in die Isohemipinsäure übergeführt. Um diese zu isoliren und rein zu erhalten, übersättigten wir die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelten mit Aether aus und krystallisirten die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, weisse Masse wiederholt aus siedendem Wasser um. Die so dargestestellte Isohemipinsäure bildet weisse Nadeln, welche bei 245—246° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, unschwer in heissem Wasser und in kaltem Wasser kaum löslich sind. Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_{10}	120	53.10	53.15
H_{10}	10	4.42	4.93
O_6	96	42.48	—
	226	100.00.	

Die Isohemipinsäure lässt sich bis zu der Temperatur ihres Schmelzpunktes und noch etwas höher erhitzen, ohne ein Anhydrid zu bilden oder irgend eine andere Zersetzung zu erleiden. Sie ist, wenn man vorsichtig operirt, sogar unzersetzt sublimirbar.

Salze der Isohemipinsäure.

Die Isohemipinsäure ist eine zweibasische Säure. Die Kalium-, Natrium-, Ammoniak-, Barium- und Calciumsalze sind gut krystallisirende und leicht lösliche Verbindungen.

Aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Isohemipinsäure fällt Kupfersulfat ein blauweisses Kupfersalz, Bleiacetat; ein krystallinisches Bleisalz und Silbernitrat ein weisses Silbersalz, welches sich aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren lässt.

Die aus Narcotin gewonnene Hemipinsäure schmilzt bei 181—182°, die sich davon ableitende Opiansäure bei 140°. Der Schmelzpunkt der Isohemipinsäure dagegen liegt bei 245—246°, der der Isoopiansäure bei 210—211°. Die Hemipinsäure enthält Krystallwasser und bildet ein Anhydrid; beide Eigensshaften zeigt die Isohemipinsäure nicht.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die sich von der gleichen Bruttoformel ableitenden, analog zusammengesetzten und durch ihre gemeinsamen Beziehungen zu der Dimethylprotocatechusäure nahe verwandten Verbindungen, welche aus dem Narcotin und der Aldehydovanillinsäure dargestellt werden können, nur isomer und nicht identisch sind.

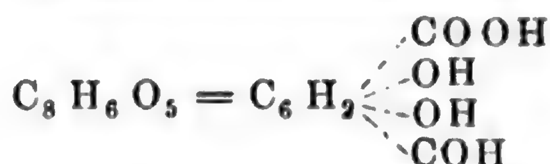
Wir haben bereits in der früheren Mittheilung darauf hingewiesen, dass Derivate der Verbindungen, deren Zusammensetzung durch die von Beckett und Alder-Wright aufgestellten Formeln ausgedrückt wird, d. h. also Abkömmlinge der Orthophtalsäure, sich voraussichtlich

durch die Chloroformreaction aus der bei 250° schmelzenden Monomethylprotocatechusäure, d. i. der paramethoxylirten Oxybenzoësäure erhalten lassen.

Die Beobachtungen, welche Hr. K. Reimer und der eine von uns bei dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf in überschüssiger Alkalilauge gelöste Oxybenzoesäure inzwischen gemacht haben, bestärken uns in dieser Ansicht.

Leider haben sich der Darstellung grösserer Mengen der obigen Monomethylprotocatechusäure, welche wir als Isovanillinsäure bezeichnen wollen und deren Eigenschaften Hr. Matsmoto in Gemeinschaft mit dem einen von uns in letzterer Zeit etwas eingehender untersucht hat, die grössten Schwierigkeiten entgegengestellt. Wir sind daher bis jetzt nicht im Stande gewesen, die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Ansicht experimentell zu prüfen und müssen diese Prüfung weiteren Versuchen vorbehalten.

Isonoropiansäure
(Aldehydoprotocatechusäure)



$$C_8H_6O_5 = C_6H_2 \begin{cases} COOH \\ OH \\ OH \\ COH \end{cases}$$

Wenn man in der Methoxylgruppe der Aldehydovanillinsäure den Methylrest gegen Wasserstoff vertauscht, so muss eine nach der Formel $C_8H_6O_5$ zusammengesetzte Aldehydoprotocatechusäure entstehen.

Eine Verbindung, welcher die gleiche Bruttoformel zukommt und welche bei weiterem Abbau in Protocatechusäure übergeht, ist seit einiger Zeit bekannt; es ist dies die von Hlasiwetz[1]) aus der Quercetinsäure dargestellte Quercimerinsäure. Hlasiwetz beschreibt dieselbe als eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, deren alkalische Lösung eine purpurrothe Farbe besitzt, deren wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Reaction giebt und sowohl auf Silbernitrat als auch Cuprisalzlösungen reducirend einwirkt.

Wir haben in der Hoffnung, auf die Hlasiwetz'sche Quercimerinsäure zu stossen, die erwähnte Methylabspaltung bei der Aldehydovanillinsäure ausgeführt. Je 1 Grm. dieser Verbindung wurde zu dem Ende mit 20 CC Salzsäure von 1.10 Vol. Gew. und 30 CC Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 3—4 Stunden bei 170—180° digerirt. Lässt man die Temperatur niedriger sein (zwischen 160—170°), so bleibt ein grosser Theil der Aldehydovanillinsäure unangegriffen,

---

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie vom 9. Juli 1864. Chem. Centralblatt 1864, 865. Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 298.

steigert man sie bis auf 190° und darüber, so werden fast nur schwarze, harzige Zersetzungsproducte gebildet. Auch bei der von uns eingehaltenen Temperatur geht die Umwandlung nicht ganz glatt von Statten. Am Boden der digerirten Röhren befindet sich stets eine kleine Menge einer schwarzen, pulverigen Masse, welche neben Spuren unzersetzter Aldehydovanillinsäure nur kohlige Zersetzungsproducte enthält. Man filtrirt davon ab und schüttelt das saure, röthlich gefärbte Filtrat mit Aether aus. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird in viel siedendem Benzol gelöst, welches etwa gebildete Protocatechusäure zurücklässt, die unzersetzt gebliebene Aldehydovanillinsäure aber ebenfalls aufnimmt. Beim Erkalten der siedenden Benzollösung scheidet sich eine weisse, flockige Substanz ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten wird. Dieselben schmelzen etwas über 240° unter Zersetzung und lösen sich unschwer schon in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung wird durch Alkalien, wie die aller Derivate der salicyligen Säure, sofort gelb gefärbt; die gelbe Farbe wird bei längerem Stehen und sofort beim Erwärmen röthlich gelb, geht aber nie in ein Purpurroth über, welches nach Hlasiwetz für die Quercimerinsäure charakteristisch ist. Eisenchlorid bringt in einer wässerigen Lösung der Substanz eine dunkelgrüne Reaction hervor; die dunkelgrüne Farbe schlägt beim allmählichen Hinzufügen selbst von stark verdünnter Natriumcarbonat- oder Ammoniak-Lösung plötzlich in Rothviolett um; es treten in diesem Falle also nicht die bekannten Farbenübergänge durch Blau und Blauviolett ein, welche Protocatechusäure, Alphahomoprotocatechusäure, Brenzcatechin u. s. f. zeigen.

Die Substanz scheidet aus Fehling'scher Lösung, deren blaue Farbe sie zunächst in eine grüne umwandelt, beim Kochen Kupferoxydul ab. Wenn man eine wässerige Lösung des Körpers mit Spuren von Ammoniak und darnach mit Silbernitrat versetzt, so wird sogleich Silber reducirt; lässt man aber das Ammoniak fort, so kann man die Lösung bis zum Sieden erhitzen, ohne dass eine sichtbare Veränderung eintritt.

Natriumcarbonat wird durch die neue Verbindung unter Aufbrausen zersetzt; sie ist daher eine starke Säure. Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_8	96	52.75	53.45 pCt.
H_6	6	3.30	3.88 -
O_5	80	43.95	—
	182	100.00	

Die Aldehydovanillinsäure enthält 55.10 pCt. Kohlenstoff und

4.10 pCt. Wasserstoff. Der etwas zu hoch gefundene Gehalt der neuen Verbindung an Kohlen- und Wasserstoff rührt von Spuren von Aldehydovanillinsäure her, deren vollständige Abtrennung uns nicht gelungen ist. Aus den gefundenen Zahlen, der Darstellungsweise und dem beschriebenen Verhalten geht gleichwohl hervor, dass die Substanz in der That die sich von der Aldehydovanillinsäure ableitende Aldehydoprotocatechusäure ist und daher in Uebereinstimmung mit der auf die übrigen Derivate der ersteren Säure von uns angewandten Nomenclatur als Isonoropiansäure beeichnet werden kann.

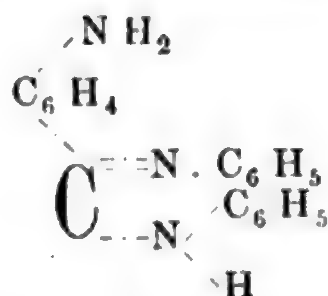
Die Eigenschaften dieser Säure sind denen im Allgemeinen ähnlich, welche Hlasiwetz von der Quercimerinsäure angiebt. Das Verhalten beider Verbindungen gegen Alkalilauge und Eisenchlorid jedoch ist durchaus verschieden; dieselben sind danach nur isomer und nicht identisch.

Correspondenzen.

106. R. Gnehm, aus Zürich, am 21. Februar.

Sitzungen der chemischen Gesellschaft am 22. Januar und 19. Februar.

Hr. Weith theilt mit, dass die von Hrn. Hofmann entdeckte und Carbotriphenyltriamin genannte Base durch Salzsäure, sowie durch Kaliumhydrat, in Anilin und Kohlensäure gespalten wird. Es müssen also auch in dieser Base, wie im isomeren α-Triphenylguanidin, die drei Phenylreste auf drei Stickstoffatome vertheilt sein. Diese Thatsachen können mit zur Begründung der von Hr. Weith vor einiger Zeit vorgeschlagenen Formel des α-Triphenylguanidins benutzt werden, falls nicht etwa dem Carbotriphenyltriamin die Formel



zukommt, welche die Basis als Derivat einer Amidobenzoësäure erscheinen lässt.

Die HH. V. Merz und W. Weith berichten über einige im Universitätslaboratorium ausgeführte Arbeiten: Hr. Wahl findet, dass der Bildung von Perbrombenzol aus Hexan, diejenige des wohlkrystalli-

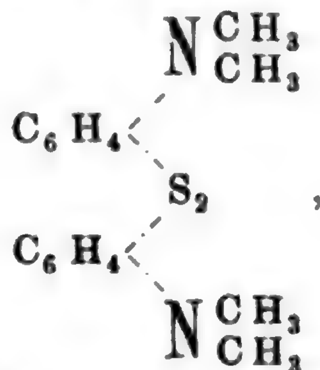
sirenden Bromkohlenstoffs $C_6 Br_8$ zuvorgeht. Diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen in Perbrombenzol und freies Brom. Hierbei entsteht der Benzolkern offenbar etappenweise und wird die Untersuchung bestrebt sein, die noch früheren Condensationsproducte zu fassen. Es sollen ausserdem höhere Paraffine analog untersucht werden in der Erwartung gebromter Homologen des Benzols.

Die Gewinnung des Perbrombenzols aus Benzol macht Schwierigkeiten; relativ leicht entsteht das Perbrombenzol nach Versuchen des Hrn. Ruoff aus dem bequem zugänglichen Bromanil beim Erhitzen mit fünffach Bromphosphor.

Hr. Diehl beschäftigt sich mit den höheren Halogenabkömmlingen des Anthracens. Er erhielt durch Einwirkung von Chlor und Bromjod unter Erwärmen $C_{14} H_4 Cl_6$ und $C_{14} H_4 Br_6$. Um 220° entstand mit Bromjod eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14} H_3 Br_7$.

Sämmtliche Verbindungen sind sublimirbar, schwerlöslich und krystallisiren in gelblichen Nadeln. Aus dem sechsfach halogenisirten Anthracen entstehen durch Oxydation die Anthrachinone: $C_{14} H_4 Cl_4 O_2$ und $C_{14} H_4 Br_4 O_2$. Es wird beabsichtigt, auch das Anthrachinon und Alizarin einer durchgreifenden Halogenirung zu unterziehen.

Hr. Hannimann erhielt bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Dimethylanilin das leicht krystallisirende Dithiodimethylanilin



eine nahezu indifferente Verbindung. Die Untersuchung soll auf das Diphenylamin und Methyldiphenylamin ausgedehnt werden. Wasserfreies Zinntetrachlorid und Dimethylanilin lieferten nur ein Additionsprodukt von der Formel

$$2 [C_6 H_5 . N (CH_3)_2 H Cl] Sn Cl_4.$$

Auf Benzol wirkt Chlorschwefel erst bei höherer Temperatur nach Versuchen des Hrn. Schmid rein chlorirend ein, so dass Monochlorbenzol, Salzsäure und freier Schwefel entstehen.

In der Sitzung vom 19. Februar sprach Hr. V. Meyer über Ladenburg's und Struve's Angabe, betreffend das verschiedene Verhalten der Salze:

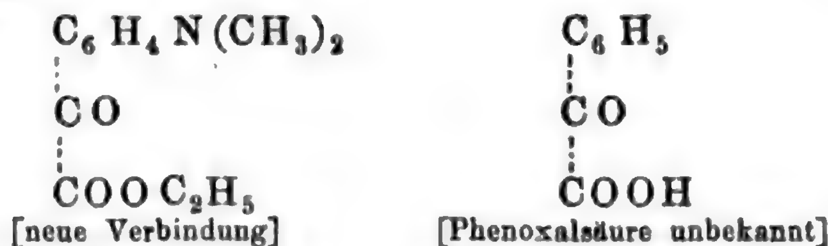
$$N (C_2 H_5)_3 + C_7 H_7 J \text{ und } N (C_2 H_5)_2 C_7 H_7 + C_2 H_5 J$$

beim Eindampfen und bei der Destillation mit Jodwasserstoff. Der Vortragende hat die Unrichtigkeit dieser Angabe nachgewiesen; beide

Substanzen verhalten sich bei der genannten Behandlung absolut gleich. Die eingehende Beschreibung seiner Versuche hat Derselbe zur Veröffentlichung in diesen Berichte direct eingesandt.

Hr. Lunge machte verschiedene Mittheilungen technischen Inhalts, über welche er an anderen Orten ausführlich berichten wird.

Hr. W. Michler hat durch Einwirkung des Henry'schen Aethyloxalsäurechlorids auf Dimethylanilin den Aethyläther einer Dimethylamidophenoxalsäure erhalten. Die Analysen der Verbindung führen zu der Formel:



Dieser interessante Körper, dessen Constitutionsschema in nächster Beziehung zu der von Kekulé aufgestellten Formel der Isatinsäure steht, wird einem eingehenden Studium unterworfen. Untersuchungen über das Verhalten des Henry'schen Chlorids zu dem Dimethylanilin analogen Verbindungen, sowie zu Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Zinkstaub sind im Gange.

Weitere Mittheilungen von Hrn. Annaheim, Hrn. V. Meyer werden der Gesellschaft von den HH. Verf. direct übermittelt.

---

107. G. Wagner, aus St. Petersburg am 13/25. Februar.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 10./22. Februar 1877.

Ich hatte schon mehrere Male Gelegenheit, über Untersuchungen der HH. A. Wischnegradsky und F. Flawitzky, welche den Zweck hatten, die Structur der Amylene, die auf verschiedenen Wegen aus dem Gährungsamylalkohol entstehen, festzustellen, zu berichten. Um sich in dem von diesen beiden und anderen Chemikern angehäuften Material besser orientiren zu können, will ich hier die bis jetzt gewonnenen Resultate kurz anführen. Die Frage über die Isomerie unter den besagten Pentylenen ist durch die Untersuchungen des Hrn. Flawitzky angeregt worden. Er hat die Ansichten seiner Vorgänger über die Structur des käuflichen Amylens und des aus demselben gewonnenen Amylenhydrats untergraben und den Kohlenwasserstoff für Trimethyläthylen, sein Hydrat aber für Dimethyläthylcarbinol erklärt. Zugleich hat er aber auch ein neues Amylen, dessen Siedepunkt er bei 25° beobachtet und dem er die Formel $(CH_3)_2 . CH . CH = CH_2$ beigelegt hat, durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge auf das Jodür

des Gährungsamylalkohols erhalten. Obgleich die Eigenschaften der Derivate der beiden Kohlenwasserstoffe sich als vollkommen identische erwiesen [1]) und die aus ihnen hergestellten Alkohole bei der Oxydation nur Essigsäure und Aceton lieferten, neigte sich Hr. Flawitzky dennoch zu der Ansicht, der aus dem letzteren Amylen entstandene Alkohol sei Methylisopropylcarbinol. Diese Anschauungsweise gerieth in einen Widerspruch mit den Versuchsergebnissen von Münch, welcher durch Reduction des Methylisopropylketons einen bei 108° siedenden mit dem Amylenhydrat angeblich identischen und zu Methylisopropylketon sich oxydirenden Alkohol hergestellt haben soll. Endlich giebt Ossipoff an, es sei ihm, indem er das käufliche Amylen mit Schwefelsäure verschiedener Concentration behandelte, gelungen, durch Einwirkung der stärkeren Säure einen bei 99° siedenden Alkohol, welchen er für Dimethyläthylcarbinol hält, und bei Anwendung von verdünnterer Schwefelsäure einen bei 102—105° siedenden Alkohol, dem er die Structur $(CH_3)_2 CH . CH . OH . CH_3$ beilegt, herzustellen.

Um sich aus diesen Widersprüchen herauszufinden, entschloss sich Hr. Wischnegradsky, wie er jetzt mittheilt, vor allem Dimethyläthylcarbinol und Methylisopropylcarbinol synthetisch herzustellen und ihre Derivate mit denen der verschiedenen Amylene zu vergleichen. Wie erfolgreich dieser Weg war, ist aus Folgendem zu ersehen. — Das aus Chlorpropionyl und Zinkmethyl hergestellte Dimethyläthylcarbinol siedet constant bei 102.5° und erstarrt bei —12°. Der Siedepunkt seines Chlorürs liegt bei 86°, des Bromürs zwischen 108 und 109° und des Jodanhydrids bei 128—129°. Unter dem Einflusse oxydirender Wirkungen geht es in Aceton und Essigsäure über. Der secundäre Alkohol wurde durch Reduction des correspondirenden Ketons mit Natriumamalgam erhalten. Bei der Siedepunktsbestimmung stellte es sich heraus, dass der Alkohol nicht bei 108°, wie Münch angiebt, sondern bei 112.5° constant siedet. In einer Kältemischung von Schnee und $CaCl_2$ wird er nicht fest und liefert bei der Oxydation Methylisopropylketon, Essigsäure und Aceton. Gasförmige Jod- und Chlorwasserstoffsäure, desgleichen auch PCl_5, führen den Alkohol sogar bei gewöhnlicher Temperatur in die entsprechenden Derivate des tertiären Amylalkohols über. Ein solches Verhalten des Methylisopropylcarbinols gegen die angeführten Reagentien ist Hr. Wischnegradsky dadurch zu erklären geneigt, dass hierbei nicht eine einfache Substitution des Hydroxyls durch Haloid, sondern eine Haloidwasserstoffaddition von Seiten des durch Wasserelimination entstandenen

[1]) Siedepunkte der Derivate: des neuen Amylens Hydrat 103—104°; Jodür 129—130°; Acetat 124—125°; Chlorür 85°, des käuflichen: Hydrat 105°; Jodür 130°; Acetat 125°; Chlorür 85° (Berthelot), 90° (Wurtz). Specifische Gewichte der Derivate bei 0°: des neuen Amylens: Hydrat 0.826; Jodür 1.521, des käuflichen Amylens: Hydrat 0.826; Jodür 1.522.

Kohlenwasserstoffes stattfindet. Diese Vermuthung findet darin eine Stütze, dass selbst durch die Einwirkung verdünnter Jodwasserstoffsäure auf den Alkohol, welche bei 100° vorgeht, Amylen und Diamylen entstehen. Methylisopropylcarbinol ist also nicht im Stande, secundäre Halogenderivate zu liefern. Zu denselben kann man jedoch auf anderem Wege gelangen. Wenn man in das bis —20° abgekühlte Amylen von Flawitzky gasförmige Jodwasserstoffsäure einleitet, so werden nur circa 40 pCt. des Kohlenwasserstoffes an die Säure gebunden, während ein bei 21.1—21.3° constant siedendes Pentylen, welches mit dem Amylen aus Aethylamyloxyd, über das ich vor Kurzem berichtet habe, jedenfalls identisch ist, zurückbleibt. Das entstandene Jodür ist mit dem tertiären identisch. Der unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff verbindet sich mit J H, zwar langsam, bei gewöhnlicher Temperatur zu einem bei 137—139° siedenden Jodanhydrid. Gegen Bromwasserstoff zeigt das Amylen von Flawitzky ein ähnliches Verhalten. Auch hier werden zwei Bromüre, von denen das eine bei 108°, das andere bei 115—116° übergeht, erhalten. Mit Cl H verbindet sich der Kohlenwasserstoff nur bei hoher Temperatur, aus welchem Grunde die Herstellung des secundären Chlorürs misslingt. Obgleich diese Halogenderivate des bei 21.1—21.3° destillirenden Amylens (bei geeigneten Reactionen) nicht in Methylisopropylcarbinol, sondern in den tertiären Amylalkohol übergehen, kann es doch, wenn man die Siedepunkte in Betracht zieht, keinem Zweifel unterliegen, dass wir in denselben die wirklichen Derivate des erwähnten secundären Amylalkohols zum ersten Male vor Augen haben.

Diese Experimente des Hrn. Wischnegradsky, ebenso wie die Ergebnisse seiner bereits publicirten Versuche (Diese Berichte IX, 1028 und X, 81), lösen nun den verwickelten Knoten, welcher aus den verschiedenen einander widersprechenden Angaben der oben erwähnten Chemiker geschlungen war. Es unterliegt nun keinem Zweifel, dass das Amylenhydrat[1]) ein tertiärer Alkohol ist, dass Hr. Flawitzky aus seinem Amylen nur tertiäre Derivate dargestellt hat und dass sein Pentylen ein Gemisch (Siedepunkt 23—27°) zweier isomerer Kohlenwasserstoffe ist. Der eine von ihnen (Siedepunkt 21.1—21.3°) ist jedenfalls Isopropyläthylen $(CH_3)_2\,CH\,.\,CH = CH_2$, da nur dieser Kohlenwasserstoff die Derivate des Methylisopropylcarbinols liefern kann. Was das andere Pentylen anbetrifft, so könnte man auf den ersten Blick in Zweifel gerathen, ob ihm die Structur $(CH_3)_2\,C = CH\,.\,CH_3$, oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!C = CH_2$ zukommt, da aus

[1]) Die Untersuchungen von Wischnegradsky (diese Berichte IX, 1028), wie auch der Umstand, dass Wurtz den Siedepunkt des Alkohols zu hoch (105 bis 108°) gefunden und bei seiner Oxydation, neben anderen Produkten, Propionsäure

jedem von diesen Kohlenwasserstoffen die tertiären Amylverbindungen direct erhalten werden können. Die Entstehung des ersten von diesen Isomeren könnte durch die Annahme, dass das aus dem Jodür des Gährungsamylalkohols unter dem Einflusse weingeistiger Kalilauge unmittelbar entstehende Isopropyläthylen sich theilweise in Trimethyläthylen isomerisirt, interpretirt werden. Wäre aber diese Voraussetzung wahrheitsgemäss, so müsste auch das optisch inactive Amyljodür (aus Amyläthyloxyd) zwei Kohlenwasserstoffe liefern. Dem ist aber nicht so und es bleibt uns also übrig die zweite von den angeführten Formeln für das fragliche Pentylen zu wählen und den Grund seiner Entstehung in der chemischen Dualität des Gährungsamylalkohols zu suchen [1]). Was endlich die oben erwähnten Angaben des Hrn. Ossipoff anbetrifft, so hat Hr. Wischnegradsky die Experimente desselben unter Innehaltung der von ihm angegebenen Bedingungen wiederholt und in beiden Fällen tertiären Amylalkohol erhalten.

Hr. A. Butlerow berichtet über Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$ auf Bromacetylbromür ($CH_2Br.CO.Br$). Auf Veranlassung des Hrn. Butlerow haben mehrere von seinen Schülern schon seit Jahren diese interessante Reaction zu studiren versucht, aber, theils weil sie sehr stürmisch, oft mit Explosion, verlief, theils weil den Forschern wenig Material zu Gebote stand, waren bis jetzt keine bestimmten Resultate erlangt werden. Auf diese Weise erbte sich diese Reaction von dem einen Studirenden auf den anderen fort, bis die Reihe an Hrn. W. Winogradoff kam, dem es endlich gelungen ist, den sie verhüllenden Schleier zu lüften. Vor allem hat Hr. Winogradoff wahrgenommen, dass die Explosion nur dann erfolgt, wenn, in der Absicht die Reaction zu mässigen, das Zinkalkyl mit Jodmethyl verdünnt und der Reactionskolben von Anfang an stark abgekühlt wird. Unter diesen Bedingungen erfolgt beim Hinzusetzen des Bromacetylbromürs zu Zinkmethyl anfangs keine Einwirkung und es tritt bloss eine Auflösung des ersteren im letzteren ein. Sobald aber beträchtliche Mengen der nicht durchreagirten Flüssigkeiten sich in dem Reactionskolben angesammelt haben, beginnt eine stürmische Reaction, Zink- und Jodmethyl gerathen ins Sieden, weisse Nebel werden entwickelt und es erfolgt meistens eine Explosion. Um diesem vorzubeugen, ist es rathsam die Reaction im Anfange in Abwesenheit von Jodalkyl zu leiten und zum Abkühlen des Kolbens dann erst, wenn die Reaction zu energisch wird, Zuflucht zu nehmen. Wenn man diese Vorsichtsmassregeln innehält und beachtet, dass die Reaction während des Zusam-

---

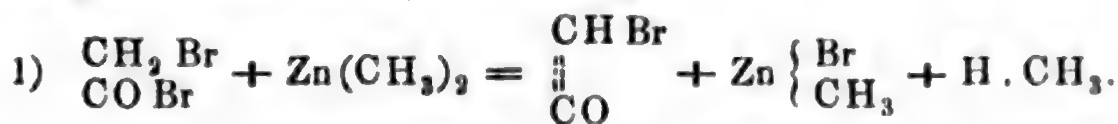
erhalten hat, machen die Vermuthung, dass dem tertiären Alkohol unbedeutende Mengen von Methylpropylcarbinol beigemengt sind, sehr wahrscheinlich.

[1]) Dieser Kohlenwasserstoff ist also wahrscheinlich mit dem von Le Bel aus activem Amyljodür durch alkoholische Kalilauge bereiteten identisch, vorausgesetzt, dass Le Bel über ein von Isopropyläthylen freies Präparat verfügte.

menbringens der Flüssigkeiten immerfort im Gange bleibt, so wird man vor jedem Unfalle geschützt. Nachdem die nöthigen Mengen der Flüssigkeiten (auf 1 $CH_2Br.COBr$ — 3 $Zn(CH_3)_2$) zusammengebracht sind, lässt man den Reactionskolben 1—5 Wochen stehen und zersetzt alsdann seinen Inhalt mit Wasser. Nach 1 oder 2 Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit nadelartige Krystalle aus; dieselben liefern aber bei der Zersetzung durch Wasser kein Oel und stellen wahrscheinlich, worauf die Analyse hinweist, $Zn\left\{\begin{matrix}Br\\CH_3\end{matrix}\right.$ vor. Das auf gewöhnliche Weise behandelte, flüssige zinkorganische Reactionsprodukt lieferte neben einer bromhaltigen, erstickend riechenden Substanz einen bei 112.5° siedenden Alkohol von der Zusammensetzung $C_5H_{12}O$. Derselbe ging bei der Oxydation in Methylisopropylketon über und lieferte mit PCl_5 ein Chlorür, welches zwischen 86—87° überging und mit JH ein Jodanhydrid mit dem Siedepunkte 127—129° gab. Dieser Alkohol besitzt also alle die Eigenschaften, welche nach den Angaben des Hrn. Wischnegradsky das Methylisopropylcarbinol charakterisiren, und ist folglich mit dem letzteren identisch.

Was nun die Interpretation dieser merkwürdigen, vollkommen unerwartete Resultate liefernden Reaction anbelangt, so schlägt Hr. M. Kaschirsky, auf eine Analogie gestütz, die folgende vor. Bekanntlich liefert das Glycoljodhydrin bei Einwirkung von Zinkmethyl, wie Butlerow und Ossokin gezeigt haben, nicht den erwarteten normalen Propylalkohol, sondern Dimethylcarbinol. Diese letztere Reaction deutet Hr. M. Kaschirsky in folgender Weise. Das Produkt der ersten Phase $CH_2J.CH_2OZnCH_3$ gehe unter Abscheidung von $Zn\left\{\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}\right.$ in Aethylenoxyd über und dieses letztere isomerisire sich im Moment der Entstehung in Acetaldehyd, aus welchem durch Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$, ebenso wie (nach den Untersuchungen ihres Correspondenten) unter dem Einflusse von Zinkäthyl, Methyläthylcarbinol, der secundäre Propylalkohol, entsteht. Ebenso setzt Hr. Kaschirsky voraus, dass $CH_2Br.COBr$ zuerst in $CH_2BrC\begin{matrix}\diagup OZnCH_3\\ \diagdown (CH_3)_2\end{matrix}$ verwandelt wird, und dass diese Verbindung in $Zn\left\{\begin{matrix}Br\\CH_3\end{matrix}\right.$ und in Butylenoxyd $\begin{matrix}CH_2\\ \diagdown \\ C\diagup \!\!> O \\ \diagdown \\ (CH_3)_2\end{matrix}$ übergeht, welches letztere in Isobutylaldehyd, aus dem erst Methylisopropylcarbinol entsteht, zerfällt. Hr. Butlerow hebt hervor, dass die besagte Reaction auch in anderer Weise interpretirt werden kann. Man kann sich nämlich

denken, dass in irgend einer Phase der Reaction, unter dem Einflusse von $Zn(CH_3)_2$, Bromwasserstoff unter Bildung von $Zn\left\{\begin{matrix}Br\\CH_3\end{matrix}\right.$ und Methan eliminirt wird und dass letzteres im Entstehungszustande die freigewordenen Affinitäten in der Weise, wie es durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird, sättigt:



$$1)\quad \begin{matrix}CH_2Br\\COBr\end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix}CHBr\\ \vdots\\ CO\end{matrix} + Zn\left\{\begin{matrix}Br\\CH_3\end{matrix}\right. + H.CH_3.$$

$$2)\quad \begin{matrix}CHBr\\ \vdots\\ CO\end{matrix} + H.CH_3 = \begin{matrix}CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}\right.\\ \vdots\\ CH.O\end{matrix}$$

Im Uebrigen geht die Reaction ihren gewöhnlichen Gang: der Sauerstoff wird durch (CH_3) und $(OZnCH_3)$ und das Brom durch (CH_3), vor oder nach der Bromwasserstoffabspaltung, ersetzt. Diese zweite Auffassungsweise kann, meiner Ansicht nach, in folgender Weise modificirt werden. Es ist nämlich denkbar, dass $CHBr.CO$ sich nicht mit CH_4, sondern mit $Zn(CH_3)_2$ verbindet, und dass dadurch eine zinkorganische Verbindung entsteht, welche in analoger Weise wie die nach der Voraussetzung von Frankland und Duppa das äthylamylhydroxalsaure Aethyl producirende $\left(\text{also}\ \begin{matrix}CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}\right.\\ |\\ C\left\{\begin{matrix}O\\ZnCH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right)$ construirt ist.

Ich habe noch schliesslich zu erwähnen, dass Hr. Winogradoff auch aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Bromacetylbromür eine alkoholische Substanz, welche bei 165—166° siedet, die Zusammensetzung $C_8H_{18}O$ hat und unter dem Einflusse von PCl_5 und JH Alkylhaloide liefert, dargestellt hat. Wegen Mangel an Material konnte die Structur dieses Alkohols zwar nicht ermittelt werden, aber wenn man zulässt, dass die Reaction hier in derselben Richtung, wie beim $Zn(CH_3)_2$ verläuft, so muss man für ihn die Formel $\begin{matrix}CH(C_2H_5)_2\\CH.OH\\C_2H_5\end{matrix}$ wählen.

Hr. A. Butlerow verliest weiter 2 Abhandlungen aus dem chem. Laboratorium der Universität in Moskau. Hr. G. Krestownikoff hat das Verhalten des Isobernsteinsäureäthylesters (Methylmalonsäureester) gegen Hitze studirt, in der Hoffnung, denselben durch Kohlensäureabspaltung in Methyläthylessigsäure

$$CH_3CH\left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right. = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\left\}CH.COOC_2H_5 + CO_2\right.$$

überzuführen. Es hat sich aber gezeigt, dass der Ester (als ein farbloses, in Wasser untersinkendes und in demselben unlösliches

Liquidum von schwachem, angenehmen Geruch aus dem Silbersalz und $C_2 H_5 J$ bei 100 dargestellt) selbst bei einer den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur nicht zersetzbar ist. Was die Eigenschaften der noch wenig bekannten Methylmalonsäure anbetrifft, so stimmen die Beobachtungen des Hrn. Krestownikoff in mancher Beziehung mit den Angaben von Byk nicht überein. So hat Hr. Krestownikoff beobachtet, dass das Silbersalz aus einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes als ein schwerer, körniger Niederschlag ausfällt, der beim Uebergiessen mit Wasser in eine lockere, krystallinische Masse übergeht. Dieses charakteristische Merkmal wird besonders dann in die Augen springend, wenn der Niederschlag mit einem grossem Ueberschuss von Wasser geschüttelt wird; es tritt dabei eine plötzliche Auflösung ein, alsdann scheiden sich einige Krystalle aus und nach einigen Minuten verwandelt sich die Lösung in eine Masse dünner, nadelartiger Krystalle. Das krystallinische Salz ist sehr schwer in kaltem und etwas leichter in siedendem Wasser löslich. Byk giebt ferner an, dass die Isobernsteinsäure auch dann entsteht, wenn die Reaction zwischen Chlorpropionsäureester und KCN in alkoholischer Lösung vorgenommen wird. Hr. Krestownikoff hat hingegen beobachtet, dass unter diesen Bedingungen die erwähnte Säure garnicht gebildet und dass, statt derselben, Milchsäure zusammen mit einer anderen, der Isobernsteinsäure sehr ähnlichen Säure, erhalten wird. Letztere, anscheinend ein Polymeres der Acrylsäure (Paracrylsäure, wie sie der Autor nennt), krystallisirt aus Wasser in kurzen Prismen, schmilzt bei 180—182° und sublimirt beim weiteren Erhitzen unter Entwickelung von weissen, erstickend riechenden Dämpfen, welche sich jedoch von denen der Bernsteinsäure unterscheiden. Mit Eisenchlorid liefert sie einen braunen Niederschlag, welcher mit dem der Bernsteinsäure grosse Aehnlichkeit hat.

Bekanntlich werden bei der Einwirkung von Silberoxalat weder aus Methylenjodür, noch aus Benzylidendichlorür Aethylenjodür oder Amylenbromür Oxalsäureester gebildet. Hr. Karetnikoff hat nun gezeigt, dass auch Aethylen- und Propylenbromür keine Ausnahme von der Regel machen. Die einzigen Reactionsprodukte sind, ausser Ag, Br und CO_2, Aethylen in dem einen und Propylen in dem anderen Falle.

Hr. W. Alexejeff theilt Näheres über die gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser, und Amylalkohol und Wasser mit. Ich habe bereits erwähnt (diese Ber. IX, 1442), Hr. Alexejeff habe gefunden, dass nur diejenigen Flüssigkeiten der Hypothese von Dossios folgen, d. h. die Löslichkeit in Wasser nur derjenigen Flüssigkeiten, die entweder keine, oder beständige Hydrate bilden, mit der Temperatur zunimmt. Er hat nämlich die Zunahme gegenseitiger Löslich-

keit von Phenol, dessen Hydrat beständig ist, und Wasser mit der Temperatur und die Mischbarkeit dieser Flüssigkeiten bei 84° in jedem Verhältnisse constatirt; zugleich aber dargethan, dass die Löslichkeit des Amylalkohols, welcher ein sehr unbeständiges Hydrat bildet, in Wasser mit der Temperatursteigerung abnimmt. Die Mischbarkeitsbestimmungen wurden auf zweierlei Weise ausgeführt. Zugeschmolzene Glasröhren, welche abgewogene Mengen von Phenol und Wasser, oder Amylalkohol und Wasser enthielten, wurden in einem mit Wasser angefüllten Becherglase so lange erwärmt, bis der Röhreninhalt klar wurde. Alsdann wurde das Erhitzen eingestellt, in das Becherglas unter fortwährendem Umrühren, nach und nach kaltes Wasser, bis zum Eintritt der Trübung in dem Röhreninhalte hinzugesetzt und in demselben Moment die Temperatur beobachtet. Auf diese Weise wurde also die Temperatur, bei der die abgewogenen Mengen der Flüssigkeiten mischbar sind, festgestellt. Die andere Verfahrungsweise lieferte weniger genaue Resultate und bestand in der Bestimmung der Zusammensetzungen von Lösungen, welche bei verschiedenen Temperaturen bereitet waren.[1]) Die erste Methode lieferte bei der Löslichkeitsbestimmung von Phenol in Wasser folgende Resultate:

Der Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	3.75	4.83	4.85	5.13	5.27
Temperatur	trübt sich nicht bei − 10°	+ 11	+ 12	+ 25	+ 26
Der Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	13.78	17.3	17.97	18.78	20.05
Temperatur	+ 80	+ 82	+ 83	+ 83	+ 83

Der Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	5.36	6.19	7.33	8.03	9.83	11.83
Temperatur	+ 35	+ 45	+ 58	+ 59	+ 72	+ 77
Der Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	23.77	24.12	33.23	37.39	40.01	
Temperatur	+ 84	+ 84	+ 84	+ 84	+ 84	

[1]) Die letztere Methode wurde bloss bei den Mischbarkeitsbestimmungen von Amylalkohol mit Wasser verwendet.

und von Wasser in Phenol:

Das Gehalt an Wasser in 100 Theilen der Lösung	16.38	19.85	20.92	23.3	26.75	26.93	31.99	34.44
Temperatur	trübt sich nicht bei —10		—5	+9	+32	+43	+53	+60

Der Gehalt an Wasser in 100 Theilen der Lösung	34.77	35.10	40.72	47.54	49.52	59.85	59.99	66.77	76.23
Temperatur	+61	+62	+71	+78	+80	+84	+84	+84	+84

Phenol folgt also der Hypothese von Dossios: die Löslichkeit wächst anfangs beinahe proportional der Temperaturerhöhung, später rascher und bei 84° endlich tritt eine Mischbarkeit in jedem Verhältnisse ein. Hr. Alexejeff hebt dabei hervor, dass, da in der Löslichkeitszunahme bei der Schmelztemperatur des Phenols keine Störung eintritt, der Aggregatzustand eines Körpers auf seine Löslichkeit keinen Einfluss ausübt.

Dasselbe Verfahren gab bei der Löslichkeitsbestimmung von Amylalkohol in Wasser folgende Daten:

Der Gehalt an $C_5H_{12}O$ in 100 Theilen Wasser	4.23	3.89	3.50	2.99	2.72	2.50	2.34	2.34	2.50	2.72
Temperatur	0	+4	+8	+18	+24	+31	+49	+57	+81	+90

und von Wasser in $C_5H_{12}O$:

Der Gehalt an H_2O i. 100 Thl. $C_5H_{12}O$	8.92	9.29	9.73	10.21	10.74	10.98	12.48	12.58	13.65	14.33	14.98
Temperatur	+8	+19	+26	+34	+44	+45	+66	+68	+79	+84	+90

Daraus ist zu ersehen, dass die Löslichkeit des Amylalkohol in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt bis ein Minimum erreicht wird, wonach wieder Steigerung eintritt. Hier hat also im Allgemeinen dieselbe Erscheinung, wie beim Glaubersalz statt und es liegt auf der Hand, hier dieselbe Ursache, wie dort, d. h. das Zerfallen des Hydrats vorauszusetzen. Die Löslichkeitszunahme des Wassers in $C_5H_{12}O$ mit der Temperatur interpretirt Hr. Alexejeff durch die Voraussetzung, dass unter diesen Bedingungen keine, oder beständige Hydrate des Amylalkohols existiren. —

Hr. A. Letny theilt mit, dass das Harz, welches bei der Leuchtgasfabrikation aus Holz und Mineralöl entsteht, dieselben Bestandtheile, wie der Steinkohlentheer, d. h. aromatische Kohlenwasserstoffs, Phenole,

Anthracen, Phenanthren und Naphtalin enthält. Dieselben Produkte erhält man beim Durchleiten des Bergöls durch eine mit ohle angefüllte glühende Röhre. —

Hr. P. Latschinoff stellt eine neue homologe Reihe, deren Glieder in ihren Formeln sich durch $(C_5H_8)_n$ unterscheiden, auf. Ich werde künftig ausführlicher hierüber mittheilen.

Hr. S. Kowalewsky berichtet über Electrolyse einer wässerigen Kupfervitriollösung und giebt an, dass dabei an den Electroden Flüssigkeiten, an der Katode Wasser und an der Anode Kupfersulfat, welches letztere die Electrode nach einiger Zeit mit Krystallen überdeckt, abgeschieden werden. Diese Erscheinung findet in der Annahme, dass der Wirkung des galvanischen Stromes nicht das wasserfreie Salz, sondern ein Hydrat unterliegt, eine Erklärung.

Hr. N. Menschutkin theilt für die HH. C. O. Cech und P. Schwebel mit, dass das beim Zusammenbringen von Dichloressigsäure und Anilin entstehende dichloressigsaure Anilin durch concentrirte Natronlauge in der Kälte in Anilin und Dichloressigsäure zersetzt wird. Durch verdünntere Natronlauge hingegen vermag man nur einen geringen Theil des Anilins aus dem dichloressigsauren Anilin auszuscheiden. Der grösste Theil des letzteren entgeht der Zersetzung und zerfällt erst beim Kochen in Isocyanphenyl, Ameisensäure und ClH — (cfr. diese Ber. X, 288).

Hr. S. Kern giebt eine neue Methode zur Bestimmung des Chromgehalts im Chromeisenstein. Das Verfahren von Klark, welches auf der Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure und dem Titriren der letzteren mit Eisenoxydulsalzen beruht, liefert zwar sehr genaue Resultate, ist aber, wegen ihrer Umständlichkeit für die Technik unbequem. Hr. Kern empfiehlt deshalb ein neues, auf der Unlöslichkeit des wasserfreien Chromoxyds in concentrirter Salzsäure gegründetes Verfahres; 0.5 Grm. des gepulverten und ausgewaschenen Minerals werden mit saurem schwefelsauren Kalium geschmolzen; die Schmelze wird gepulvert und in Salpetersäure, unter Hinzusetzen geringer Quantitäten chlorsauren Kalis, gelöst. Die Lösung wird von der Kieselsäure abfiltrirt und aus dem Filtrat Eisen und Chrom durch Schwefelammonium ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet, geglüht, gepulvert und mit concentrirter Salzsäure behandelt. Das rückständige Chromoxyd wird abfiltrirt, gelinde geglüht und gewogen. Diese Methode, welche besonders bei chromreichen Mineralien gute Dienste leistet, ist für technische Zwecke vollkommen genügend, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

		Klark.		Kern.	
0.5 Grm. Chromeisenstein	No. liefern	Cr_2O_3	in pCt.	Cr_2O_3	in pCt.
- - -	- 1 -	0.320	20.6	0.319	20.5
- - -	- 2 -	0.200	12.8	0.199	12.8
- - -	- 3 -	0.080	5.2	0.076	4.89

Hr. D. Mendelejeff bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass, wie er sich durch viele Experimente überzeugt hat, der Chromgehalt bequem und genau durch die Bestimmung des spec. Gewichts des Chromeisensteins ausfindig gemacht werden kann.

---

108. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1997. J. Christy, London. (Dr. P. Fournaise, Paris.) „Wasserdichte Composition für Gewebe."

Datirt 1. Juni 1875.

Die zu behandelnden Stoffe werden mit einer aus 80 Theilen essigsaurer Thonerde und 8 Theilen isländischem Moose in 912 Wasser bestehenden Lösung behandelt.

2001. A. A. Mondollot, fils, Paris. „Darstellung künstlicher kohlensaurer Getränke."

Datirt 1. Juni 1875.

2003. H. Deacon, Widnes. „Chlorfabrikation."

Datirt 1. Juni 1875.

Es handelt sich hier um Reinigung der zu zersetzenden Salzsäure von der ihr anhaftenden Schwefelsäure, und wird dies bewerkstelligt entweder mittelst Waschen des Gases mit wässeriger Salzsäure, oder Durchleiten desselben durch eine Masse hoch erhitzten Kochsalzes.

Die erstere Reinigungsmethode wird in einem gewöhnlichen Condensator, der aber erwärmt wird, ausgeführt; im zweiten Verfahren muss die Temperatur hoch genug sein, um die Zersetzung des Kochsalzes durch die Schwefelsäure zu ermöglichen.

2042. G. T. Bousfield, Sutton, Grafsch. Surrey, Engl. *(Société Anonyme du Cuivre Français, Paris.)* „Gewinnung von Kupfer aus verschiedenen Mutterlaugen."

Datirt 3. Juni 1875.

Das Metall wird durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, und das zur Darstellung dieses Gases erforderliche Schwefeleisen wird durch Erhitzen von Schwefelkies mit altem Eisen gewonnen.

2044. F. Greening, London. „Verwendung von löslicher Schiessbaumwolle zur Darstellung plastischer Verzierungen."

Datirt 3. Juni 1875.

2045. W. R. Lake, London. (W. Rogers, Leechburgh, Pennsylv., V. St.) „Gewinnung von Roheisen."

Datirt 3. Juni 1875.

2056. **W. Morgan-Brown**, London. (G. W. **Davis**, Boston, V. St.) „Insekten-Vertilgungspulver."

Datirt 4. Juni 1875.

Dolomit	1800	Pfund,
Schwefelkies	150	-
Rohe Potasche	100	-

Das Gemisch wird auf die Wurzeln, Zweige, Blätter u. s. w. der von Insekten angegriffenen Pflanze gestäubt.

2070. **W. E. Yates**, Manchester. „Wasserdicht-Machen von Leder."

Datirt 5. Juni 1875.

Das Leder wird in luftverdünnten Gefässen mit einer heissen Mischung von Mennige und Leinsaamenöl — 4 Unzen auf die Gallone — behandelt.

2074. **A. V. Newton**, London. (L. F. **Requa**, New-York.) „Wasserdichte Composition für Gewebe."

Datirt 5. Juni 1875.

Zerquetschter Kautschuk	6	Pfund,
Benzin	2	Gall.
Kreide	15	Pfund,
Zinkoxyd	5	-
Asphalt	2	-
Lampenruss	2	-
Schwefel	$\frac{1}{2}$	-

Die wohl durcheinandergemischte Masse breitet man auf die zu behandelnden Stoffe aus, die man nachher der Einwirkung von Wasserdampf unter 80 Pfund Druck auf den Quadratzoll unterwirft.

2080. **W. R. Lake**, London. (J. R. Mc. **Clintock**, Neu-Orleans, V. St.) „Künstliches Pflastermaterial."

Datirt 5. Juni 1875.

2087. **W. Cleland**, Linacre, Engl. „Reinigung von Leuchtgas."

Datirt 7. Juni 1875. P. P.

2109. **R. Hasenclever**, Stolberg, Rheinpreussen. „Chlorfabrication."

Datirt 9. Juni 1875. P. P.

Die im Deacon'schen Processe zu zersetzende Salzsäure wird, bevor sie mit dem Kupfersulfat in Berührung gebracht wird, von der ihr anhaftenden Schwefelsäure auf irgend eine der wohlbekannten Weisen befreit. [1])

2112. **H. Kenyon**, Warrington. „Gewinnung von Ammoniak."

Datirt 9. Juni 1875. P. P.

2134. **J. H. Johnson**, London. (J. **Cahen**, Paris.) „Gewinnung des Eisens aus Kies-Röstrückständen."

Datirt 10. Juni 1875.

Die in der Schwefelsäurefabrication sich ergebenden Kiesrückstände werden mit Theer, Torf und Kalkstein innig gemengt zu Klumpen von passender Grösse geformt und in Hohöfen ausgeschmolzen. Das erhaltene Eisen soll von den Roheisen gewöhnlich begleitenden Unreinigkeiten nahezu gänzlich frei sein; der in den Rückständen etwa noch gebliebene Schwefel bindet sich an den Kalk, und der Torf trüge zur Bildung von sich verflüchtigendem Phosphorwasserstoff bei.

---

[1]) Vergl. hiermit die oben angeführte Pat.-Spec. 2008/1875.

2144. W. E. Gedge, London. (A. F. Richard, Dax, Frankr.) „Präservirung von Holz."

Datirt 11. Juni 1875. P. P.

2157. F. B. A. R. de la Bastie, Chateau de Richmond, près Pont d'Ain, Frankr. „Härten von Glas."

Datirt 12. Juni 1875.

Während in der früheren Patent-Specification Fette und fette Oele für das Temperirbad angegeben wurden, sind in der gegenwärtigen die folgenden Stoffe, als gleich gut für den Zweck geeignet, angeführt: Theer, Harz, Glycerin, Alkohol, Wasser, geschmolzene Metalle, Salzlösungen, Gypsstaub, geschmolzener Schwefel und dergleichen.

Dünnes Glas braucht nicht bis zum Erweichen erhitzt zu werden. Die Temperatur des Bades variirt je nach Erfordernissen; schwerflüssiges Glas, z. B., verlangt ein Bad von hoher Temperatur.

Die Specification handelt ferner von den im Verfahren erheischten mechanischen Vorrichtungen.

2174. F. Wirth, Frankfurt a. M. (G. T. Gerlach, Kalk bei Deutz.) „Gewinnung von Ammoniaksalzen."

Datirt 14. Juni 1875.

Das Ammoniak in Gaswässern u. s. w. wird in Carbonat überführt, der Lösung wird Kochsalz in äquivalenter Menge zugesetzt, und in selbe nachher Kohlensäure bis zum Ausfallen allen Natronbicarbonates eingeleitet. Nach Entfernung des letztern wird die Mutterlösung entweder auf Salmiak eingedampft, oder mit Aetzkalk destillirt.

Einem zweiten Vorschlage zufolge werden die Gaswässer mit Chilisalpeter verarbeitet.

2189. R. G. Elwes, London. „Filter für Zuckersäfte."

Datirt 15. Juni 1875.

2197. H. B. Briggs, London. „Reinigung von Baumwollsamenöl."

Datirt 15. Juni 1875. P. P.

2220. G. E. Campbell, Ballyshannon, Irl. „Präservirung von Fleisch."

Datirt 16. Juni 1875. P. P.

2267. J. H. Johnson, London. (Kokosinsky und E. & P. Landowski, Paris.) „Milchbier und Milchwein."

Datirt 21. Juni 1875. P. P.

Milchmolke wird mit Milchzucker und Hopfen versetzt, gekocht, und in üblicher Weise gähren gelassen.

Milchwein wird durch Gährung der Milch, Klärung u. s. w. dargestellt.

2271. J. Imray, London. (A. A. Scherbascheff, Charkow, Russl.) „Darstellung von Soda."

Datirt 22. Juni 1875.

Verbesserungen im mechanischen Theile des Ammoniak-Soda-Processes.

2284. J. Scoffern und R. J. Atcherley, London. „Essigsäurefabrication."

Datirt 22. Juni 1875.

Schwefligsäuregas wird in Bleiacetatlösung geleitet; Bleisulfit fällt nieder und Essigsäure bleibt in Lösung.

2316. W. Riddell, London. „Darstellung von Chlorkalk."
Datirt 24. Juni 1875.

2333. E. Tombs, London. „Zubereitung von Leder."
Datirt 26. Juni 1875.

2347. D. Nicoll, London. „Künstliches Pflastermaterial."
Datirt 28. Juni 1875. P. P.

2371. H. S. Haas, Bradford, Engl. „Bleichen von Jute."
Datirt 30. Juni 1875. P. P.

2391. E. P. H. Vaughan, London. (F. Hostelart, Lüttich, Belg.) „Wasserdichtmachen von Geweben."
Datirt 1. Juli 1875. P. P.

2398. W. Whittbread, Liverpool. „Darstellung von Monocalciumphosphat."
Datirt 2. Juli 1875.

Irgend ein Kalkphosphat wird in kräftiger Salzsäure gelöst, der Lösung setzt man Kreide zu bis die Entwicklung von Kohlensäure aufhört, lässt absetzen und zieht die klare Lösung ab. Beim Abkühlen scheiden sich die Krystalle des Monocalciumphosphates aus.

Zum Gelingen des Verfahrens ist es unumgänglich nothwendig, dass die Salzsäure, sowie die sich ergebende Lösung unverdünnt bleiben.

2402. Griffiths und Thompson, London. (Guion, Paris.) „Schwefelzink für Anstrichfarbe."
Datirt 2. Juli 1875. P. P.

2421. J. Wolff, Wyke bei Bradford, und R. Betley, Wigan. „Darstellung von Anilinfarben."
Datirt 5. Juli 1875.

Man mengt 3 Theile Anilin mit 2 Theilen Zinnchlorür und 1 Nitrobenzol, lässt es ruhig stehen, bis die erste Reaction vorüber, erhitzt dann die Mischung auf 200—220° so lange bis eine herausgenommene Probe, in kochendes Wasser getropft, demselben eine bräunlich gelbe Färbung ertheilt. Wenn dieser Zustand eingetreten ist, gewöhnlich nach 8 bis 9 Stunden, hört man mit dem äussern Erhitzen auf und behandelt die Masse mit Wasserdampf, um unzersetztes Anilin, Diphenylamin u. s. w. fortzuschaffen. Nach dieser Reinigung extrahirt man mittelst wiederholten Kochens in sehr verdünnter Salzsäure (1 Säure auf 50 Wasser), später mit nur angesäuertem Wasser, sammelt die Auszüge, filtrirt und schlägt mit Aetznatron nieder. Die ersten zwei oder drei Auszüge werden nicht mit den folgenden vermischt; sie werden auf Wiedergewinnung des Zinnsalzes behandelt.

2422. J. Wolff, Wyke bei Bradford, und W. A. Byrom, Wigan. „Ausnützung von Rückständen der Anilinfabrication."
Datirt 5. Juli 1875.

Zu den Mutterwässern, aus denen Anilin in der vorstehend beschriebenen Weise niedergeschlagen worden, setzt man so lange ein Kupfersalz zu als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtrirt, versetzt den schmierigen Rückstand mit der entsprechenden Menge Aetznatron und destillirt.

2433. J. Bowing, Woolwich. „Bereitung von Cement."
Datirt 5. Juli 1875.

2441. J. A. C. F. Clouet, Paris. „Darstellung von Kalibichromat."
Datirt 6. Juli 1875.

Das Zusammenschmelzen der erforderlichen Bestandtheile wird in Gasretorten, und nicht, wie üblich, auf Frischherden ausgeführt.

109. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Archiv der Pharmacie.

VII. Bd., 1. Heft.

Reichardt, E. Die aromatische Reihe. S. 1.
Wolff, R. Ueber die Umwandlung des Cantharidins in den Canthariden. S. 22.
Trojanowsky, Piers. Ein Beitrag zur pharmacognostischen und chemischen Kenntniss des Cacaos. S. 30.
Schneider, C. Normal-Aräometer nach Hirsch und Zorn. S. 38.
Geheeb, A. Ueber bleihaltigen Spiritus Formicarum. S. 41.
Kirchmann, W. Darstellung und Aufsuchung der Aminbasen durch Herstellung ihrer Alaune. S. 43.
Derselbe. Notiz über den Geschmack der Heracleumarten. S. 44.
Almén, A. Die relative Empfindlichkeit der Carbol- und Salicylsäurereactionen. S. 44.
Tellier. Ueber die Fabrikation des Methyläthers. S. 57.
Church, A. H. Einige Pflanzen-Analysen. S. 60.

II. Dingler's Polytechnisches Journal.

B. 223, Heft 3.

Von Wagner, Rudolf. Zur Beurtheilung der wirthschaftlichen Lage der deutschen Sodaindustrie. S. 302.
Deetz, R. Apparat zur mechanischen Bodenanalyse. S. 308.
Siegwart, Ed. Zur Glasdecoration. Schweizerhalle Basel.
Häussermann, Carl. Ueber die Darstellung von Phtalsäure für das Laboratorium. S. 310.
Scheibler, C. Dr. Apparat zum Austrocknen fester und flüssiger Substanzen im luftverdünnten Raume. S. 312.
Goppelsröder, Friedr. Elektrochemische Studien über die Benzolderivate (Fortsetzung). S. 317.
II. Elektrolyse einer Anilinsalzlösung mit Ueberschuss von Anilin. S. 317.
III. Elektrolyse der Toluidine. S. 317.
IV. Elektrolyse der Gemische des Anilins und der Toluidinisomeren. S. 319.
Perkin, Will. Henry. Ueber die Bildung des Alizarins und Anthrapurpurins. S. 321.
Wurtz. Ueber die Fabrikation des Aluminiums. S. 323.

III. Bulletin de la Société chimique de Paris.

T. XXVII, No. 4.

Vingent, Camille. Sur les produits formés par la calcination en vase clos des vinasses de mélasses de beteraves. p. 148.
Cotton, S. Note sur les vins fuchsinés. p. 154.
Berthelot. Sur l'analyse des gaz pyrogénés. p. 155.
Berthelot. L'ozone se combine-t-il avec l'azote libre en presence des alcalis, pour former des composés nitreux et des nitrates? p. 160.

IV. Bulletin de l'Academie Imp. des Sciences de St. Petersbourg.

T. XXII.

Pawlow, D. Action des chlorüres électronégatifs sur les composés metallorganiques. p. 497.

H. Struve. Phénomènes osmotiques produits dans les cellules végétales et animales par l'action de l'éther. 583.

T. XXIII.

N. Zinin. Sur l'isolepidène. P. 79.

V. Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

Tome IX, No. 1.

Sorokine, W. Ueber Diallylmethylcarbinol.

Saytzeff, A. Ueber Bildung und Eigenschaften der Alkohole $C_n H_{2n} O$.

Saytzeff, M. Ueber Diallyloxalsäure.

Kakonnikoff, M. G. und Saytzeff, M. Ueber Darstellung des Jodallyls und des Essigsäure-Anhydrids.

Sabanejeff, A. Ueber die Einwirkung des Zinks auf organische Holoidverbindungen.

Cech, C. O. Bericht über die chemische Abtheilung der „Loan Collection of scientific apparatus" in London.

VI. American Chemist.

Vol. VII, No. 5.

The American Association for the Advancement of Science:

I. Programme, Twenty fifth Meeting, Aug. 23, 1876. P. 161.

II. Address before the Chemicale Section. The Molekule and the Atom. By Prof. G. F. Barker, Chairman. P. 164.

III. On the Specific Gravity of Lead. By P. Schweitzer, Ph. D. P. 174.

IV. On the Relationship of Structure, Density, and Chemical Composition of Steel. By Prof. John W. Langley. P. 175.

V. On the Limit of Reliability in the Indirect Estimation of Sodium and Potassium Chlorides. By H. W. Wiley. P. 178.

VI. Some Modified Forms of Apparatus. By H. W. Wiley. P. 178.

VII. On a Saline Efflorescence Occurring on Goat Island, Niagara River. By Edward W. Morley. P. 179.

VIII. Some Indigenous Woods of Indiana. By H. W. Wiley. P. 180.

IX. A Note upon the Rocks of the Galapagos Islands. By Frank A. Gooch. P. 180.

X. On the Chemical Composition of Pennsylvania Petroleum. By S. P. Sadtler, Ph. D. P. 181.

XI. Contributions to the Chemistry of Hydrogen. By Prof. Albert R. Leeds. P. 183.

XII. Upon the Reduction of Silver at Ordinary Temperatures, in the Presence of Free Nitric Acid. By Prof. Albert R. Leeds. P. 186.

XIII. On a Silicious Deposit from the Interior of a Hollow Mass of Limonite, with Observations on the Molecular Movements of Finely Divided Matter. By Prof. N. T. Lupton. P. 190.

XIV. On the Meteorite of Amana, Iowa County, Iowa. By Dr. Gustavus Hinrichs. P. 191.

XV. A Method for the Analysis of Milk. By E. H. von Baumhauer. P. 191.

XVI. A Convenient Method of Extracting Fat by Ether, and Sugar by Alcohol, in Milk Analysis. By H. W. Wiley. P. 202.

XVII. A. Sugar Analysis. By Alfred Springer, Ph. D. P. 203.

VII. Annales de Chimie et de Physique.

V. Sér., T. X. Janv. 1877.

Becquerel, Edmond. Sur l'observation de la partie infra-rouge du spectre solaire au moyen des effets de phosphorescence.
Cahours, Aug. Recherches sur les sulfines.
Berthelot. Actions chimiques de l'effluve électrique.
Ditte, Alfred. Actions des hydracides sur les acides sélénieux et tellureux, étude des combinaisons qui en résultent.
Boisbaudran, Lecoq de. Sur un nouveau métal, le gallium.
Forel, F. A. La formule des Seiches.

Berichtigungen.

Heft 1,	Seite 52,	Zeile 1	v. o.	lies: „Ph. Zöller"	statt „B. Zöller".
-	- 52,	- 12	v. o.	lies: „Grete"	statt „Grote".
- 2,	- 172,	- 13	v. o.	lies: „Purpurin"	statt „Pupurin".
	- 173,	- 3	v. o.	lies: „Purpurinlack"	statt „Pupurinlack".
-	- 173,	- 12	v. o.	lies: „Es"	statt „Sie".
-	- 173,	- 16	v. o.	lies: „Wasser"	statt „Was-".
-	- 175,	- 2	v. u.	lies: „grösseren"	statt „gewissen".
-	- 176,	- 2	v. o.	lies: „und"	statt „sind".
- 3,	- 292,	- 14	v. o.	lies: „46.51"	statt „40.61".

Nächste Sitzung: Montag, 12. März.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 12. März 1877.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende beklagt, dass ihm die traurige Pflicht obliege, der Gesellschaft von einem schweren Verluste Kenntniss zu geben, welchen sie in den letzten Tagen erlitten habe. Am 3. März sei Professor Franz Varrentrapp in Braunschweig einem Leiden erlegen, das sein Leben seit mehr als Jahresfrist bedrohte. Mit ihm sei ein Mann geschieden, der die Wissenschaft nach den verschiedensten Richtungen hin gefördert habe. Er erinnere an die Arbeiten, durch welche sich der Verstorbene an der grossen Untersuchung über die Fettkörper betheiligt habe und welche zu Anfang der vierziger Jahre unter Liebig's Auspicien in dem Giessener Laboratorium ausgeführt wurden, zumal aber an die wichtige Methode der Stickstoffbestimmung in der Form von Ammoniak, welche Varrentrapp gemeinschaftlich mit seinem Freunde Heinrich Will in die Wissenschaft eingeführt hat. Wenige analytische Methoden hätten sich schneller und dauernder in den Laboratorien eingebürgert und einen grösseren Einfluss auf die Entwicklung zumal der organischen Chemie geübt. Durch die Ausbildung des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens der Stickstoffbestimmung sei dem Namen des Geschiedenen für alle Zeiten die dankbare Erinnerung der Fachgenossen gesichert. An die glänzenden, wissenschaftlichen Erfolge, welche die ersten Arbeiten Varrentrapp's errangen, habe sich eine reiche Ernte der verschiedensten Erfahrungen auf dem Felde der angewandten Chemie gereiht, welche weniger in's Auge springend, gleichwohl nicht minder nützlich gewesen seien. Nach einander und theilweise neben einander herzogl. Braunschweig'scher Münzwardein, technischer Berather umfangreicher, chemischer Fabriken und schliesslich Theilhaber der weltberühmten Verlagsfirma Friedrich Vieweg und Sohn, habe Varrentrapp Gebiete der praktischen Thätigkeit zu beherrschen gelernt, wie sie umfangreicher und mannichfaltiger nur selten von einer und derselben Kraft bearbeitet worden sein dürften. In der letztgenannten Stellung zumal und als vertrauter Freund Heinrich Vieweg's, des gegenwärtigen Chefs des Hauses, habe er einen Einfluss auf die Entwicklung der chemischen Literatur geübt, von welchem die volle Kunde kaum jemals zu den Ohren der Welt

gelangen werde. Es würde nicht schwer sein, eine ganze Reihe von literarischen Unternehmungen anzuführen, welche vorzugsweise seiner Initiative ihren Ursprung verdankten. Er wolle nur an die neue Auflage des Liebig-Poggendorff-Wöhler'schen Handwörterbuchs der Chemie erinnern, welche in Verbindung mit Freunden und Fachgenossen von Heinrich v. Fehling herausgegeben werde. Was Varrentrapp seinen zahlreichen Freunden gewesen sei, das entziehe sich ganz und gar der öffentlichen Darlegung, allein die Erinnerung daran sei in viele dankbare Herzen eingeschrieben. Vielen sei er ein thatkräftiger Helfer, allen ein freundlicher, zumal aber ein stets aufrichtiger Berather gewesen, dessen Rathschläge selbst wenn ihnen seine Wahrhaftigkeit eine strenge Form geben musste, doch immer auf fruchtbaren Boden fielen, weil ein Jeder der Ueberzeugung lebte, dass sie aus sorgfältiger und einsichtsvoller Beurtheilung der Verhältnisse und aus dem reinsten freundschaftlichen Wohlwollen hervorgingen. Er selber, der Vorsitzende, habe in Varrentrapp einen seiner ältesten Studiengenossen verloren, zu dessen Freundschaft im Laufe von nahezu vier Decennien er bei den verschiedensten Gelegenheiten seine Zuflucht habe nehmen dürfen und dem er bis an das Ende seiner Tage ein dankbares Andenken bebewahren werde.

Die Versammlung erhebt sich, um das Gedächtniss des Geschiedenen zu ehren.

Der Vorsitzende erwähnt noch, dass Friedrich Knapp, Varrentrapp's langjähriger Freund, der in den letzten Jahren fast täglich mit ihm verkehrte, dem Vorstande mit freundlichster Bereitwilligkeit versprochen habe, eine Lebensskizze des Verstorbenen für die Berichte zu entwerfen. Die Freunde Varrentrapps würden sich freuen, diese Aufgabe in so berufener Hand zu wissen. Die Beigabe eines Porträts des Geschiedenen sei gleichfalls bereits gesichert.

Unter den geschäftlichen Mittheilungen, welche von Aussen eingegangen seien, hebt der Vorsitzende eine Einladung hervor, welche die Mitglieder der chemischen Gesellschaft zur Betheiligung an der Errichtung eines Gauss-Standbildes in Braunschweig auffordere. Der Aufruf richte sich zwar zunächst an mathematische oder mathematisch-physikalische Kreise, allein Angesichts des befruchtenden Einflusses, welchen die Entwicklung der reinen Mathematik auf sämmtliche Zweige der exacten Naturforschung übe, würden gewiss auch viele Mitglieder der chemischen Gesellschaft geneigt sein, zur Verherrlichung des grossen Mathematikers ihr Scherflein beizutragen. Sei doch die freundliche Hülfe, welche die Gesellschaft bei ihren Bemühungen für das Liebig-Denkmal, seitens der Physiker und Mathematiker gefunden habe, noch frisch in Aller Erinnerung.

Der Aufruf des in Berlin gebildeten Zweig-Comités lautet wie folgt:

Errichtung eines Gauss-Standbildes in Braunschweig.

Braunschweig, welches sich bereits in Rietschels Lessing-Statue eine herrliche Zierde gegeben hat, ist im Begriff, seinem berühmten Sohne, Carl Friedrich Gauss, dem grössten deutschen Mathematiker und einem der tiefsten Denker aller Zeiten ein Standbild zu setzen.

Wenn auch die Höhe seines Ruhmes in die 48jährige Periode seiner Göttinger Professur (1807—1855) fällt, so sind doch die meisten seiner grossen wissenschaftlichen Gedanken bereits in seiner 30jährigen Braunschweiger Jugendzeit (1777—1807) entstanden. Dort schrieb er seine unsterblichen „*Disquisitiones arithmeticae*", in welchen er die Geheimnisse der ganzen Zahlen bis zu ihren verborgensten Quellen durchforschte, dort begann er seine Untersuchungen über die elliptischen Functionen.

Auf allen Gebieten der exacten Wissenschaften — von den abstractesten Theilen der Zahlentheorie bis zur Astronomie, der Geodäsie, der Physik und deren Anwendungen — hat er überall seinen Weg durch die tiefsinnigsten Entdeckungen bezeichnet. Zu seinem Gedankenkreis gehört die denkwürdige Anwendung der Elektrodynamik, welche ihn und seinen Freund Wilhelm Weber zur Herstellung des ersten elektrischen Telegraphen führte.

Einem Manne, der so Grosses vollbracht hat, ein Denkmal zu setzen, ist eine Pflicht der Dankbarkeit, welche wir nicht seiner Vaterstadt Braunschweig allein überlassen dürfen. Der Aufruf des vor Kurzem dort zusammengetretenen Comités, die Mittel für das daselbst zu errichtende Gauss-Standbild — wo möglich bis zur hundertjährigen Wiederkehr von Gauss's Geburtstag am 30. April d. J. — zusammenzubringen, wird in ganz Deutschland und zunächst in Deutschlands Hauptstadt Wiederhall finden.

Wir wenden uns an alle Diejenigen, denen die geistige Grösse unseres Vaterlandes am Herzen liegt, mit der Bitte, das Braunschweiger Unternehmen durch ihre Beiträge zu unterstützen.

Das Bankhaus Robert Warschauer & Co., 48 Behrenstrasse allhier ist bereit, die Beiträge anzunehmen, welche durch die hiesigen Zeitungen bekannt gemacht und demnächst an das Braunschweiger Comité abgeführt werden sollen.

Berlin, den 8. März 1877.

Das Berliner Local-Comité für Errichtung eines Gauss-Standbildes in Braunschweig.

A. Auwers. E. du Bois-Reymond. Borchardt. Dove. J. Ewald. G. Hagen. G. Hansemann. Helmholtz. A. W. Hofmann. G. Kirchhoff. Kronecker. Kummer. Graf von Moltke. Mommsen. Pringsheim. Reuleaux. Riess. Schellbach. Wr. Siemens. Waitz. R. Warschauer. Weierstrass.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden ernannt die Herren:

James F. Elliot, 35 Georgen-Strasse, Berlin,

Dr. Gustav Schmidt, Assistent am chem. Laborat. der Universität St. Petersburg,

J. Brautlecht, Wendeburg bei Braunschweig,

Edmund von Lippmann, Georg Neher, Martin Schindler, } Chemisches Laboratorium des Polytechnicums zu Zürich,

Dr. H. Waddell, Tombland Norwich, England,

Dr. — Anderson, Grammar-School, Norwich,

J. J. Neurdenburg, Gasfabrik, Leiden.

Vorgeschlagen werden als ausserordentliche Mitglieder die Herren:

Dr. Paul Brumme, 18, III, Königsplatz, Leipzig (durch W. Knop und Rob. Sachsse),

Dr. — Leube, Apotheker in Ulm (durch E. Schering und C. Scheibler,

H. Fischli, Assistent am chem. Laborat. in Zürich (durch V. Meyer und W. Michler),

Dr. O. Widmann, Dr. N. Engström, Dr. G. Eckmann, } Universitäts-Laborat. zu Upsala (durch A. Atterberg und C. O. Cech),

Wilhelm Klein, Freiherr von Wisenberg, 42 Prater-Str., Wien (durch Ph. Zöller und E. A. Grete),

Hugo Schrötter, Chem. Univ.-Laboratorium, Wien (durch D. Skraup und G. Niederist),

Arno Nagel, Chem. Universitäts-Laborat. zu Bonn (durch O. Wallach und B. Claisen).

Hr. Oppenheim erstattete einen Bericht über die Chemie auf der internationalen Ausstellung für Gesundheitspflege und Rettungswesen zu Brüssel.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Der Naturforscher No. 9, 10.
Polytechnisches Notizblatt No. 4, 5.
Allgemeine Chemiker-Zeitung No. 1 — 11 (vom Herausgeber Hrn. D. Krause).

Im Austausch:

Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 185, H. 2, 3.
Chemisches Centralblatt No. 9, 10; Register für Jahrg. 1876.
Deutsche Industriezeitung No. 9, 10.
Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt No. 4, Oct., Nov., Dec.
Journal für praktische Chemie, Bd. 15, Heft 2, 3, 4.
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses II. Heft, Febr.

Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt No. 17, Register von Jahrg. 1876.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique, t. 43, No. 1.
Bulletin de la société chimique de Paris, No. 5.
Gazzetta chimica italiana, Indice del vol. VI.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, t. IX, No. 1.
Journal of the Chemical Society, Index of vol. 1876; February 1877.
Revue scientifique No. 36. 37.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 223, Heft 4.

Der Schriftführer: A. Oppenheim. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

110. M. Fileti und Robert Schiff: Zur Constitution des Cyanamids.

(Eingegangen am 7. März.)

Für das Cyanamid sind schon seit längerer Zeit zwei Constitutionsformeln vorgeschlagen worden, ohne dass sich jedoch bisher unter den Chemikern eine entschiedene Mehrheit der einen oder der anderen derselben zugewandt hätte. Auch kann das vorhandene experimentelle Material keinen sicheren Anhaltspunkt dafür bieten, zu bestimmen, welche der beiden Formeln

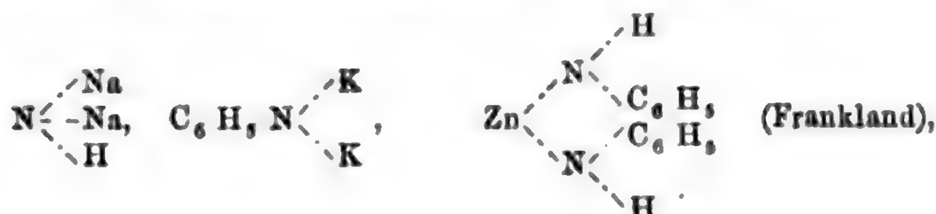
die vorzuziehende sei.

Obschon nur die Formel No. I die Bildung des Cyanamids aus Chlorcyan und Ammoniak einfach zu erklären vermag, so glaubte dennoch Mulder[1]) aus der Existenz des Disilbercyanamids die Formel No. II als die wahrscheinlichere erschliessen zu müssen[2]).

---

[1]) Mulder, diese Ber. VI, 655.

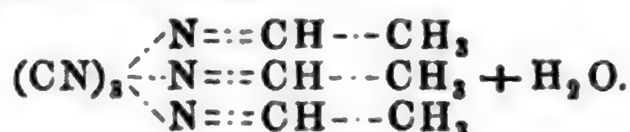
[2]) Will man nicht unter den Metallen für das Silber eine Ausnahmestellung reserviren, so beweisen durch Metallatome substituirbare Wasserstoffatome (mit N verbunden) nicht die Imidnatur der betreffenden Verbindung. Kennen wir doch:



Wir haben zur Aufklärung dieser Frage einige Versuche unternommen, deren Resultate uns zwingen, die Diimidformel für das Cyanamid als unhaltbar zu betrachten.

Einwirkung von Chloral auf Cyanamid.

Ehe wir zur Beschreibung unseres Versuches schreiten, möchten wir einer interessanten Notiz von Knopp [1]) Erwähnung thun, welche in den meisten neueren Abhandlungen über die Constitution des Cyanamids mit Stillschweigen übergangen ist. Bei der Einwirkung der Aldehyde auf Cyanamid erhielt Knopp eine Reihe von Verbindungen, welche sich für den Fall der Anwendung von Acetaldehyd durch folgendes Schema ausdrücken lassen



$$(CN)_2 \begin{cases} N = CH - CH_3 \\ N = CH - CH_3 \\ N = CH - CH_3 \end{cases} + H_2O.$$

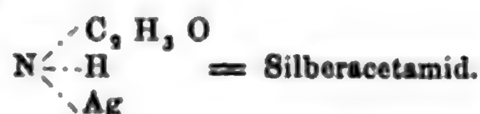
Zieht man die bekannten Reactionen der Aldehyde auf Amine und Amide in Betracht, so wird man sich der Ueberzeugung nicht verschliessen können, dass die Existenz jenes Körpers sehr zu Gunsten der Amidformel für das Cyanamid spricht.

Es erhellt aus Jacobsen's [2]) Versuchen, dass die sauerstoffhaltigen Amide einbasischer Säuren die Eigenschaft besitzen, sich mit Chloral direct zu vereinigen. In der Hoffnung, mittelst dieser Reaction ein Argument zu Gunsten der Amidformel zu gewinnen, liessen wir ein Molekül Chloral auf ein Molekül Cyanamid (aus $CN\,Cl + NH_3$) einwirken. Beim Zusammenbringen der beiden Körper erwärmt sich die Mischung heftig und man erhält einen farblosen Syrup, welcher sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter verändert; setzt man aber das ihn enthaltende Gefäss einige Augenblicke auf ein siedendes Wasserbad, so bläht sich die Masse plötzlich zu ihrem wohl 20fachem Volum auf und gesteht zu einem gelblichweissen, faserigen, völlig trocknen Körper, welcher beim geringsten Drucke in feinen Staub zerfällt.

Die so erzielte Verbindung ist zwar in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich löslich, lässt sich jedoch aus diesen Lösungsmitteln nur in Gestalt eines klebrigen an der Luft erhärtenden Harzes wiedergewinnen. Ein sehr sonderbares Phänomen zeigt ihre (selbst sehr verdünnte) ätherische Lösung. Setzt man nämlich zu einer solchen eine kleine Menge Aether zu, so entsteht eine starke Fällung, welche

---

übrigens kennt man auch



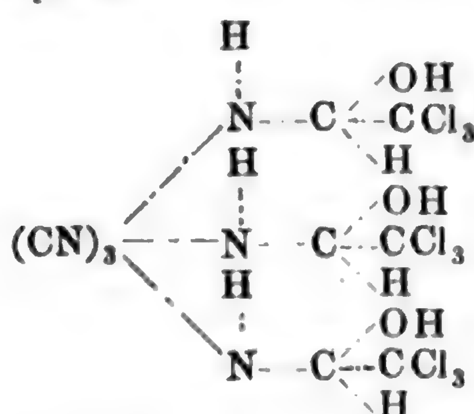
$$N \begin{cases} C_2H_3O \\ H \\ Ag \end{cases} = \text{Silberacetamid.}$$

[1]) Knopp, Liebig's Annal. CXXX, 253.

[2]) Jacobsen, Liebig's Annal. CLVII, 245.

jedoch bald wieder aufgelöst wird. Dieses sonderbare Spiel kann man beliebig oft wiederholen.

Die auf die beschriebene Weise erhaltene und mit Wasser gewaschene Substanz ist äusserst beständig. Sie bräunt sich bei circa 210 Grad unter Zersetzung. Wie aus den Analysen hervorgeht, ist dieselbe ein Anlagerungsprodukt von Cyanamid und Chloral, welches folgender Formel entspricht



	Berechnet.	Gefunden.
C	18.99 pCt.	19.10 pCt.
H	1.59 -	1.97 -
Cl	56.20 -	55.42—55.45 pCt. [1])
N	14.77 -	15.03 pCt.

Wegen der bei ihrer Bildung beobachteten Umstände glauben wir der Substanz die verdreifachte Formel zuschreiben zu müssen. In dem anfangs erhaltenen Syrup war wohl das einfache Anlagerungsprodukt enthalten, welches sich bei der heftigen Reaction auf dem Wasserbade wohl, ähnlich wie das bei den meisten Derivaten des Cyanamids der Fall ist, polymerisirt und in ein substituirtes Melamin umgewandelt haben mag.

Wir sind der Ansicht, in der soeben beschriebenen Reaction ein ziemlich brauchbares Argument zu Gunsten der Amidformel für das Cyanamid gefunden zu haben.

Umwandlung des Cyanamids in Diäthylcyanamid. Spaltung desselben in Diäthylamin.

Es war bisher nicht gelungen, in dem Cyanamid eines oder beide Wasserstoffatome durch Alkoholradicale zu ersetzen, um so zu dem von Cloëz und Cannizzaro und Cahours durch Einwirkung von Chlorcyan auf Diäthylamin dargestellten Diäthylcyanamid zu gelangen. Es ist uns diese Umwandlung des Cyanamids in das Diäthylderivat bei Anwendung des Disilbercyanamids geglückt.

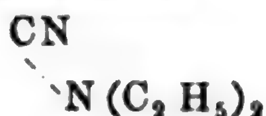
---

[1]) Bedenkt man die Schwierigkeit, die Substanz zu reinigen, so kann dieses Resultat als genügend betrachtet werden. Uebrigens würde jede andere hier mögliche Verbindung vielmehr Chlor verlangen.

Erhitzt man das auf die bekannte Weise dargestellte Disilbercyanamid mit einem Ueberschusse von Jodäthyl während einiger Stunden auf dem Wasserbade, so findet eine starke Ausscheidung von Jodsilber statt. Die auf Zusatz von Aether von demselben abfiltrirte rothe Flüssigkeit wurde nach dem Verjagen des letzteren in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde in einem Ueberschusse von concentrirter Salzsäure gelöst und einige Zeit sich selbst überlassen, der andere Theil der Destillation unterworfen [1]). Wir besassen im Ganzen etwa 9 Gramm Produkt.

Das erhaltene Liquidum siedete constant bei 186° (uncorr.), während Cloëz und Cannizzaro für das Diäthylcyanamid den Siedepunkt 190° (ebenfalls uncorr.) angeben.

Die Analyse gab für die Formel



$$CN \diagdown N(C_2H_5)_2$$

stimmende Zahlen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	61.22 pCt.	60.66 pCt.
H	10.30 -	10.11 -

Die nicht destillirte, mit H Cl versetzte Portion wurde einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt und hierauf zur Trockne eingedampft. Schon Cloëz und Cannizzaro bemerken, dass sich das Diäthylcyanamid durch Säuren und Alkalien in CO_2, Ammoniak und Diäthylamin zersetze. Wir hatten also bei unserem Versuche zu erwarten, ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem Diäthylamin zu erhalten, was sich auch völlig bestätigte.

Nach einigen Bemühungen gelang es uns, durch fractionirte Krystallisation der Chloroplatinate dieselben soweit zu trennen, dass die Natur der neben Ammoniak erzielten Base völlig zweifellos sicher gestellt ist. Die ersten Krystallisationen enthielten 42.51 pCt. Pt, bestanden also grösstentheils aus Salmiakplatinchlorid, die letzten Portionen hingegen zeigten einen Platingehalt von

36.3 pCt. Pt,

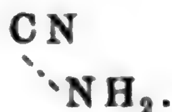
während sich berechnet für:

Ammoniak	Aethylamin	Diäthylamin
44.04 pCt. Pt	39.24 pCt. Pt	35.30 pCt. Pt.

Wir hatten also ein von geringen Spuren Platinsalmiak noch verunreinigtes Diäthylaminplatinchlorid in Händen.

[1]) Wir nahmen zur Zersetzung mit H Cl absichtlich kein destillirtes Produkt, um einem etwaigen Einwurf bezüglich der erwähnten Resultate zu begegnen; denn Cloëz und Cannizzaro haben nachgewiesen, dass sich Monoäthylcyanamid bei der Destillation unter Zersetzung in Diäthylcyanamid verwandelt.

Da das Diäthylcyanamid, aus welchem das Diäthylamin gewonnen wurde, direct aus Cyanamid dargestellt worden war, so geht hieraus wohl mit Sicherheit hervor, dass in dem Cyanamid die beiden Wasserstoffatome an einem und demselben Stickstoffatome sich befinden und daher die für das Cyanamid allein zulässige Formel folgende ist:



Rom, Istituto chimico, Anfang März 1877.

---

111. L. Claisen: Untersuchungen über organische Säurecyanide.

Erste Mittheilung.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 7. März.)

Ueber das Verhalten des Cyanbenzoyls gegen Salzsäure.

Schon mehrfach hat man sich bemüht, die schöne und glatte Umsetzung, die die Ueberführung der Alkylcyanide und Cyanwasserstoff-Aldehyde in Säuren mit gleich viel Kohlenstoffatomen gestattet, auch auf die Cyanide organischer Säureradikale auszudehnen und so zu jener Klasse eigenthümlicher Ketonsäuren $\overset{I}{R}.CO.COOH$ zu gelangen, als deren einzigen Repräsentanten man gegenwärtig die Brenztraubensäure aufzufassen pflegt. Alle diesbezüglichen Versuche indess — so diejenigen Strecker's [1]) über das Benzoylcyanid, die Hübner's [2]) über das Cyanacetyl — führten nur zu negativen Resultaten, indem sich die betreffenden Säurecyanide stets in die ursprüngliche Säure und Cyanwasserstoff zurückverwandelten. Am schlagendsten zeigte sich diese durch die Stellung bedingte Verschiedenheit der Cyangruppe an dem von Hübner studirten Verhalten zweier Isomeren, des Cyanacetylbromids und des Bromacetylcyanids, von denen ersteres bei Behandeln mit Alkalien in Malonsäure und Ammoniak, letzteres in Bromessigsäure und Cyanwasserstoff zerfiel. —

Immerhin schien mir dieses abweichende Verhalten der Säurecyanide interessant genug, um es an einem Beispiele, dem leicht und in jeder Menge darstellbaren Benzoylcyanid, einer erneuten und eingehenden Prüfung zu unterziehen. Die mit dieser Verbindung angestellten Versuche haben ergeben, dass es in der That möglich ist, dieselbe in eine Säure $C_8H_6O_3$ umzuwandeln, wenn man sich an Stelle der von Strecker angewandten alkalischen Agentien concen-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. XC, 62.

[2]) Ebendas. CXX, 334; CXXIV, 315; CXXXI, 66.

trirter Salzsäure bedient und die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen lässt.

Die Darstellung des Cyanbenzoyls geschah nach der von Liebig und Wöhler[1]) angegebenen, von Strecker genauer beschriebenen Methode durch Destillation von Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber. Das durch Waschen mit Wasser von Chlorquecksilber befreite, durch mehrfache Rectification und Auspressen des krystallinisch erstarrenden Destillates gereinigte Produkt zeigte alle die von Strecker beschriebenen Eigenschaften, siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 206—208°, verflüssigte sich bei 32.5—34° und erstarrte nach dem Schmelzen jedesmal völlig zu einer festen Masse.

Zunächst versuchte ich die Einwirkung concentrirter Salzsäure in der Wärme, ohne indess so zu dem gewünschten Resultat zu gelangen. Kocht man Cyanbenzoyl mit concentrirter Salzsäure andauernd am Rückflusskühler, so erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einer halbfesten Mase von Salmiak und Benzoësäure. Wesentlich das gleiche Resultat erhielt ich beim Erhitzen von Benzoylcyanid mit dem mehrfachen Volumen rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°; doch zeigte sich schon hier die Benzoësäure mit einem anderen ölförmigen, in Alkalien leicht löslichen Produkt von gelblichrother Farbe verunreinigt. Erst die Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsprach völlig den gehegten Erwartungen. Schliesst man Cyanbenzoyl mit dem 2½fachen Volumen rauchender Salzsäure von 1.20 spec. Gewicht in Röhren ein, so scheint anfänglich keine Einwirkung stattzufinden. Erst im Verlauf mehrerer Tage löst sich das Cyanid allmählig auf, während die Flüssigkeit eine anfangs schwach, später intensiv gelbliche Färbung annimmt. Noch bevor sich alles Cyanid gelöst, beginnt die Ausscheidung von Salmiak; nach 4 bis 5tägigem Stehen trübt sich die salzsaure Lösung und scheidet am Boden der Röhre ein gelbes Oel aus, während die überstehende Flüssigkeit wieder völlig klar und farblos wird. Nach achttägigem Stehen schien die Ausscheidung dieses Oeles beendet; die Röhren wurden alsdann noch eine halbe Stunde im Wasserbade auf 70° erwärmt, der Röhreninhalt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand, ein Syrup von gelblicher Farbe, wurde in kohlensaurem Kali gelöst, diese Lösung erst für sich, dann nach dem Zusatz von Salzsäure, mit Aether ausgeschüttelt und dieser letztere ätherische Auszug verdunstet. Die so erhaltene dickölige Säure erstarrte im Exsiccator zu einer strahlig- oder prismatisch-krystallinischen Masse; durch sorgfältiges Appressen von anhaftendem Oele befreit und durch längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, lieferte

[1]) Ebendas. III, 267.

sie bei der Analyse Zahlen, die hinlänglich mit denen der erwarteten Säure $C_8 H_6 O_3$ übereinstimmen:

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	64.00	63.82
H_6	4.00	4.03
O_3	32.00	—
	100.00.	

Die neue Säure schmilzt bei 65—66°; beim Erhitzen im Reagircylinder siedet sie zum Theil anscheinend ohne Zersetzung, zum Theil unter Zerfallen in CO_2 und Benzaldehyd. In Wasser ist sie ungemein leicht löslich; die Lösung entwickelt beim Kochen keinen Geruch nach Bittermandelöl. —

Ich beabsichtige zunächst, einerseits den ganzen Verlauf dieser Zersetzung des Cyanbenzoyls mit Salzsäure in seinen einzelnen Zwischenstandien zu verfolgen, andererseits das Verhalten der neuen Säure genauer zu studiren, um mit völliger Sicherheit zu entscheiden, ob derselben in der That die vermuthete Constitution $C_6 H_5 . CO . COOH$ und der Charakter einer aromatischen Brenztraubensäure (Phenylglyoxalsäure, Benzoylameisensäure) zukommt. Von weiterem Interesse dürfte dann auch der Versuch sein, von der Orthonitrobenzoësäure ausgehend, vermittelst des Orthonitrobenzoylcyanids zur jener orthoamidirten Phenylglyoxalsäure zu gelangen, als deren inneres Amid Kekulé[1]) bekanntlich das Isatin auffasst.[2])

Anderweitige Versuche, mit denen ich gegenwärtig noch beschäftigt bin, beziehen sich auf die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanbenzoyl. Sie wurden unternommen in der Hoffnung, durch Austausch des Sauerstoffs gegen Chlor zu einem Phenylbichloracetonitril und von diesem aus zu der bereits von Radziszewski[3]) auf anderem Wege dargestellten Phenylbichloressigsäure zu gelangen. Da diese Versuche indessen noch nicht zu völligem Abschlusse gediehen sind, behalte ich ihre Veröffentlichung einer späteren Mittheilung vor.

---

[1]) Diese Berichte II, 748.

[2]) In dem soeben ausgegebenen letzten Hefte des 185. Bandes von Liebig's Annalen stellt C. Wachendorff eine andere Synthese des Isatins in Aussicht. Derselbe will von dem Orthonitrobenzylcyanid ausgehend Orthonitro- und Amidophenylessigsäure darstellen und diese in Orthoamidophenylglyoxalsäure überführen. Mir scheint der oben angedeutete Weg insofern aussichtsvoller, als hier das mittlere Kohlenstoffatom von vornherein als CO enthalten ist und somit die in ihrem Erfolg immerhin zweifelhafte Oxydation der Amidophenylessigsäure zu Amidophenylglyoxalsäure umgangen wird.

[3]) Diese Berichte II, 207.

112. E. von Sommaruga u. E. Reichardt: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin.

(Eingegangen am 5. März.)

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin ist bekanntlich von Laurent im Jahre 1842 studirt worden, und hat dieselbe zu den als Imesatin, Imasatin, Amasatin und Imasatinsäure bezeichneten Derivaten geführt, die nach heutiger Ausdrucksweise vielleicht zu betrachten wären:

Imesatin = $C_{16}H_{12}N_4O_2$ als

C_6H_4<(CO — C.NH_2)(N)
N=N
C_6H_4<(CO — C.NH_2)(N)

Isatindiamid

Imasatin = $C_{16}H_{11}N_3O_3$ als

C_6H_4<(CO — C.NH_2)(N)
N=N
C_6H_4<(CO — C.OH)(N)

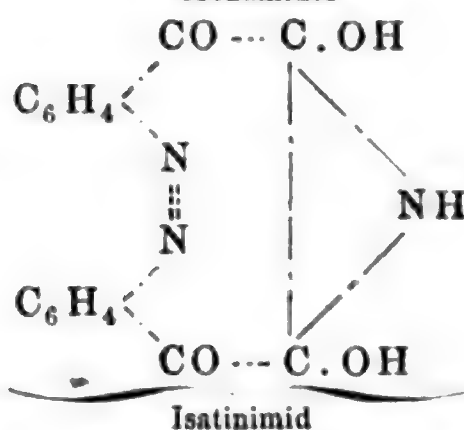
Isatinmonamid

Amasatin = $C_{16}H_{14}N_4O_3$ als

C_6H_4<(CO — C.NH_2)(N)
N=N
C_6H_4<(CO — CO(NH_4))(N)

Ammonsalz des Isatin-Monamides

Imasatinsäure = $C_{16}H_{13}N_3O_4$ als



Isatinimid

wenn die Laurent'sche Formel um H_2 ärmer angenommen wird.

Obwohl seit der Untersuchung Laurent's schon geraume Zeit verflossen ist und das Isatin vielen Chemikern seither als Ausgangspunkt für Untersuchungen über die Indigogruppe gedient hat, so findet sich doch in der ganzen, uns bekannten chemischen Literatur nicht eine Angabe darüber, ob die von Laurent dargestellten Körper einer neuerlichen Untersuchung im Sinne unserer gegewärtigen, theoretischen Vorstellungen unterzogen wurden oder nicht.

Da die von Laurent angegebene grosse Krystallisationsfähigkeit der Ammoniak-Abkömmlinge des Isatins eine leichte Reinigung der Substanzen versprach, und weil auf Grund der Zusammensetzung und Reactionen dieser Abkömmlinge möglicherweise neue Gesichtspunkte für die Constitution des Indigotins und seiner Derivate erwartet werden konnten, stellten wir eine Reihe von Versuchen an, die zunächst eine Revision der von Laurent dargestellten Verbindungen, weiterhin aber auch die Einwirkung des Ammoniaks unter anderen, als den von Laurent gewählten Versuchsbedingungen zum Zwecke hatten.

Indem wir zuerst die Versuche Laurent's wiederholten, fanden wir, dass die Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf in Alkohol gelöstes Isatin nicht so glatt verläuft, wie Laurent angiebt, und hatten wir insbesondere Schwierigkeiten, das als Isatindiamid aufzufassende Imesatin Laurent's darzustellen. Wenn wir genau nach der von Laurent gegebenen Vorschrift zur Darstellung des Imesatins verfuhren, so erhielten wir, je nachdem gasförmiges Ammoniak genau nur bis zur Sättigung des Alkohols oder in einem Ueberschusse eingeleitet wurde, neben viel harzigen, schmierigen Massen zwei von einander sehr verschiedene Körper, die in ihren äusseren Eigenschaften zwar auf die beiden Laurent'schen Körper Imesatin und Imasatin passten, in ihrer Zusammensetzung jedoch nur zum Theile mit denselben übereinstimmen. Die erste beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Isatinlösung bis zur genauen Sättigung derselben entstehende Verbindung schien nämlich dem Imesatin zu entsprechen, indem dieselbe in geraden Prismen krystallisirte, die jedoch nicht, wie Laurent's Imesatin dunkelgelb, sondern braunroth gefärbt sind, und fast dem Isatin selbst gleichen. Die zweite Verbindung, die sich beim Einleiten von Ammoniak im Ueberschusse bildet, erhielten wir als eine in mikrospischen Krystallen erscheinende, rein und schön gelb gefärbte Substanz; das Imasatin beschreibt Laurent als gräulichgelbes bis graugelbes Pulver, dessen Färbung von Verunreinigungen herrührt. Die Analysen der beiden Körper machen indess für den ersten eine wesentlich andere Formel als die eines Isatindiamides schon jetzt fast gewiss, indess für den gelben Körper, das Imasatin Laurent's, die Formel des Isatinmonamides mit Wahrscheinlichkeit in Anspruch zu nehmen ist.

Wenn wir die Reaction des Ammoniaks auf Isatin bis zu den Endprodukten der Reaction dieses Körpers verfolgten, indem wir eine alkoholische Isatinlösung mit Ammoniakgas sättigten und sodann im zugeschmolzenen Rohre durch längere Zeit auf 100° C. erhitzten, so war der Erfolg stets der gleiche. Es hatte sich eine prachtvoll purpurroth gefärbte Flüssigkeit gebildet, aus der beim Erkalten eine nicht geringe Menge weisser, zu Gruppen vereinigter Krystallnadeln sich ausschied. Die Lösung verdankt ihre prachtvolle Färbung einem als Harz abscheidbaren Körper, der mit Basen lackartige Niederschläge giebt und ziemlich zersetzlich ist, indess die weissen Krystalle sich als ein Gemenge zweier durch ihre ausserordentlich verschiedene Löslichkeit in Alkohol charakterisirter, gut krystallisirender Verbindungen erwiesen. Der in Alkohol leicht lösliche Körper ist durch einen ungewöhnlich hohen Stickstoffgehalt ausgezeichnet und besitzt als charakteristisches Merkmal einen Anfangs sehr süssen, hinterher jedoch kratzendbitteren Geschmack. Der zweite Körper, der nur in grossen Mengen Alkohols, und selbst da nur sehr schwer löslich ist, krystallisirt in feinen Nadeln, die zu einer papierähnlichen Masse verfilzt erscheinen. Er ist ganz geschmacklos. Ob noch ein dritter Körper entsteht, können wir noch nicht mit Bestimmtheit aussprechen.

Wir enthalten uns zunächst Formeln für die beiden, mit Sicherheit nachgewiesenen Körper aufzustellen, da die uns jetzt zu Gebote stehenden Analysen keine genügende Uebereinstimmung zeigen, doch scheint der in Alkohol schwerlösliche Körper auf die Formel des Isatindiamides zu passen, obwohl er seinen Eigenschaften zufolge mit Laurent's Imesatin bestimmt nicht identisch ist.

Wir würden nicht Veranlassung genommen haben, diese noch lückenhaften Mittheilungen zu machen, wenn nicht der Abgang des zweiten von uns vom hiesigen Laboratorium es wünschenswerth erscheinen liesse, durch Veröffentlichung dieser vorläufigen Notiz die ungestörte Bearbeitung des in Rede stehenden Themas dem andern zu sichern.

Wien, II. k. k. Universitäts-Laboratorium, März 1877.

---

113. A. C. Christomanos: Zur Kenntniss des Jodtrichlorids.

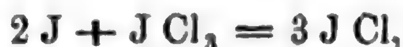
(Eingegangen am 5. März.)

Durch die beiden Artikel der HH. O. Brenken und P. Melikoff in Karlsruhe (siehe diese Berichte VIII, S. 487 ff.) sehe ich mich veranlasst, auch meinerseits einige schon vor mehreren Jahren gemachte einschlägige Bemerkungen über das Jodtrichlorid hinzuzufügen.

Darstellung.

Bemüht, und eigentlich vergeblich bemüht, das von Kaemmerer beschriebene Tetrachlorid darzustellen oder überhaupt mehr als 3 At. Chlor mit Jod zu verbinden, stellte ich mir vorerst ganz reines Trichlorid dar.

Durch Darüberleiten von trockenem Chlorgase über fein zertheiltes Jod bekommt man nur eine gelbe Decke von Trichlorid, die das überschüssige Jod zum Theil einhüllt, und selbst wenn dies unter fortwährendem Schütteln geschieht, erhält man zwar ein dem Aussehen nach rein gelbes Produkt, nach einigen Tagen aber setzt sich das gebildete gelbe, krystallinische Pulver, selbst bei Ausschluss von Luft und in verschlossenen Gefässen, von selbst zu flüssigem, braunen Monochlorid um, ohne dass dabei Chlor frei geworden wäre; ja sogar ein im Gefässe gelassener Ueberschuss von Chlorgas ist nach dieser Zeit und trotz der Bildung des Monochlorides gänzlich absorbirt worden. Bei näherer Untersuchung zeigt sich nun, dass nicht Monochlorid von den gelben Krusten des Trichlorids umschlossen worden war, wie Hr. O. Brenken annimmt, wodurch die weitere Einwirkung des Chlors gehemmt wurde, sondern dass noch freies Jod den Kern solcher Krusten bildete. Bei der ersten Einwirkung des Chlors bildete sich also sogleich flüssiges Monochlorid; dieses hüllte das innen befindliche Jod mit einer schützenden Decke ein und nur das Jodmonochlorid wurde bei weiterer Einwirkung des Chlorgases in gelbes Trichlorid verwandelt. Befindet sich nun zwischen dem Jodkerne und der äusseren Trichloridlage eine vermittelnde Schicht von Jodmonochlorid, so verändert sich in geschlossenen Gefässen und bei Abschluss von Feuchtigkeit der Trichloridüberzug nicht; kommt aber das Jod mit dem Trichlorid in directe Verbindung, so bildet sich Monochlorid:



$$2\,J + J\,Cl_3 = 3\,J\,Cl,$$

in welchem das etwa noch überschüssig vorhandene Jod unangegriffen verbleibt.

Die Annahme einer Umhüllung von Monochlorid durch das Trichlorid müsste zur Existenz einer festen Verbindung der beiden Chloride führen.

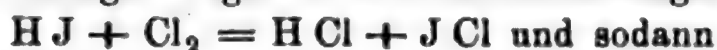
Vor mehreren Jahren schon stellte ich deshalb das Trichlorid zum Zwecke der Demonstration in der Vorlesung in der Weise dar, dass ich aus einem Chlorgasapparate oder einem Chlorgasometer trockenes Chlorgas in einem starken Strome durch den Tubulus einer kleinen Glastorte streichen liess, worin Jod durch eine Lampe stark erhitzt wurde. Auf diese Weise nun, wenn man dazu noch an die Retorte ein kleines Kölbchen luftdicht anfügt, aus dem natürlich das Chlor abgeleitet werden kann, hat man die successive Bildung des flüssigen, sowie des festen Chlorides in der Hand.

Allein auch auf diesem Wege erhält man nicht immer ein ganz reines Präparat, und die Regulirung der hohen Temperatur, sowie des sehr kräftigen Chlorstromes erheischt einige Aufmerksamkeit.

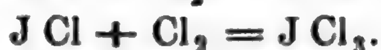
Handelt es sich dagegen um reines und ganz jodfreies Trichlorid, so wende ich folgende neue Methode an, die sich mir stets bewährt hat und auch wegen der dabei statthabenden Nebenerscheinungen von Interesse ist. Ich benutze zu diesem Zwecke die lebhafte Einwirkung des Chlorgases auf Jodwasserstoffgas:

$$HJ + 2\,Cl_2 = HCl + JCl_3,$$

oder vielleicht richtiger wegen der Nebenerscheinungen:



$$HJ + Cl_2 = HCl + JCl \text{ und sodann}$$



$$JCl + Cl_2 = JCl_3.$$

Vollkommen trockenes Jodwasserstoffgas, wie es sich durch leichtes Erhitzes eines breiigen Gemenges von amorphem Phosphor, einigen Tropfen Wasser und der allmählich hinzugebrachten, etwa zehnfachen Menge (dem Gewichte nach) Jod [1]) in einer tubulirten Glasretorte und Hindurchleiten des Gases durch eine direct in den Retortenhals gesteckte Trockenröhre mit Chlorcalcium, woran endlich eine senkrecht herabgebogene Gasleitungsröhre angebracht ist, erhalten lässt, wird direct in tiefe Cylinder oder Flaschen geleitet, worin sich trockenes Chlorgas befindet.

Vorlesungsversuch.

Schon die Art der Einwirkung ist äusserst interessant; bei der ersten Berührung der beiden Gase bildet sich augenblicklich, aber vorübergehend, ein weisser, dichter Rauch (H Cl), in welchem sich unzählige goldgelbe Flimmerchen strahlenartig und wogend vom Einströmungspunkte des Jodwasserstoffs aus gegen die Wände des Cylinders hin bewegen. Strömt nun ein Ueberschuss von Jodwasserstoff ein, so färbt sich der Rauch röthlich violett, worin sich dann die

[1]) Statt einer Retorte ist es wegen des stets mitgerissenen schweren Joddampfes, der sich im Jodwasserstoffgase mit brauner Farbe löst, besser, ein Glaskölbchen mit hohem Halse zu nehmen und so wenig als irgend möglich Kautschuck oder Korkverbindungen anzuwenden. Kühlt man die Trockenröhre ab, so setzt sich der grösste Theil des mechanisch mitgeführten Joddampfes auf dem Chlorcalcium ab. — Ich habe bemerkt, dass statt des amorphen Phosphors, ohne die geringste Gefahr einer Explosion, auch gelber Phosphor in kleinen Stücken genommen werden kann; ja, ich wende diesen lieber an als jenen, weil so weniger Jod sich verflüchtigt und der ganze Apparat viel länger in unterbrochenem Gebrauche stehen kann. Hört man mit dem Erhitzen auf, so verschwindet allmählich der aus der Mündung des Gasleitungsrohrs abströmende schwere Dampf, erscheint aber bei erneutem Erhitzen des stehengelassenen Apparates selbst nach Wochen wieder. Es ist selbstverständlich, dass man zuerst die Phosphorstücke in das Kölbchen bringt, diese leicht befeuchtet und endlich ungepulvertes Jod hinzufügt; sollte sich der Phosphor entzünden, so erstickt man die Flamme sofort durch Verschliessen der Retorte mit dem Stöpsel des Tubulus und fügt nach einer kurzen Pause neues Jod dazu bis zum stetigen Auftreten der Dämpfe.

Trichloridflimmer noch brillanter ausnehmen. War der Gasstrom kräftig und luftfrei und auch das Chlorgas im Cylinder mit Sorgfalt gesammelt, so ereignet es sich regelmässig, dass der Jodwasserstoff sich in Chlorgase entzündet. Indem sich dabei Jod als violetter Dampf ausscheidet, sich sodann alsbald mit dem Chlor zu den auf violettem Grunde goldgelb glänzenden Trichloridkrystallen verbindet und der Wasserstoff im noch überschüssigen Joddampfe mit glühend rother Flamme verbrennt, bietet sich so ein glänzendes Schauspiel, dessen Wirkung durch den regelmässigen Wirbel der glänzenden Flimmer noch erhöht wird.

Diese Entzündung des Jodwasserstoffs bleibt selten aus; wenn aber, so braucht dieses Gas vor seinem Eintritt in das Chlor nur erwärmt zu werden, etwa durch Erhitzen der Mündung des Gasleitungsrohres durch eine Gaslampe.

Bald hat sich die Wandung des Gefässes mit dichten, gelben Krystallschuppen von Jodtrichlorid überzogen und ein dünner Rauch entweicht aus der Oeffnung. Fährt man dann mit dem Einleiten von Jodwasserstoffgas fort, so bildet sich nach kurzer Zeit eine dunklere Schattirung der Krystallschuppen, dieselben werden orangefarben und braun, und endlich zerfliessen sie zu rothbraunem Monochlorid:

$$HJ + JCl_3 = HCl + 2\,ClJ.$$

Merkwürdigerweise treten dabei die Dämpfe des gebildeten Chlorwasserstoffs nur sehr gering auf, so dass anzunehmen ist, die Salzsäure bilde mit den Jodchloriden Verbindungen oder werde von ihnen verschluckt.

Bringt man umgekehrt Chlorgas in kräftigem Strome und aus dünnem Gasleitungsrohre in mit Jodwasserstoffgas gefüllte Cylinder, so sieht man auch scheinbar das Chlor im Jodwasserstoff sich selbst entzünden und verbrennen. Wegen des violetten Dampfes des sich im ersten Momente ausscheidenden Jods ist auch hier die Flamme dunkelroth; man bemerkt aber keine Flimmer des festen Trichlorids, sondern es schlägt sich vorerst an den Wandungen rothbraunes Monochlorid ab. Leitet man durch die bis auf den Boden des Cylinders reichende Röhre immerfort Chlorgas ein, so transformirt sich dasselbe mit dem von unten aufsteigenden Chlorgase allmählich von unten nach oben in hellgelbes Trichlorid, das man dann im Cylinder bei vorhandenem Chlorüberschuss und aufgelegtem Stöpsel beliebig lange unverändert aufbewahren kann [1]).

Will man das Jodtrichlorid an einem bestimmten Orte eines Gefässes, z. B. in einer Kugel einer Kugelröhre u. s. w., concentriren, so hat man nur trockenes Chlorgas hinreichend durchzuleiten, die

---

[1]) Die vorstehenden Versuche wurden zuerst bei Gelegenheit des XII Congresso degli Scienziati 1875 in Palermo im Hörsaale des Prof. Dr. Paternò gezeigt.

betreffende Stelle abzukühlen, dann das Jodwasserstoffgas durchstreichen zu lassen und dann wieder Chlor durchzuleiten, indem man zugleich Sorge trägt, alle übrigen Stellen des Gefässes, wo sich kein Trichlorid ablagern soll, leicht zu erwärmen. Beabsichtigt man aber endlich grosse Massen und nicht nur Anflüge von Trichlorid zu erzeugen, so leitet man in ein gut abgekühltes Glasgefäss von zwei Seiten zugleich die beiden Gase ein und regulirt den Zufluss derselben in der Weise, dass Chlor immer überschüssig vorhanden ist.

Einige Eigenschaften.

Ueber das specifische Gewicht des Jodtrichlorids behalte ich mir vor, der angewandten Methode wegen, in einem nächsten Artikel ausführlicher zu berichten.

Das feste, citronengelb mit einem Stich in's orangegelb gefärbte Jodtrichlorid ist eine der zersetzbarsten Substanzen. Nur in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgase lässt es sich beliebig lang und unverändert bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren. An der Luft verflüchtigt es sich merklich selbst bei — 12° noch; diese seine Flüchtigkeit wird durch die Feuchtigkeit der Luft bedeutend gesteigert.

In trockenem Sauerstoffgase ist es ebenfalls selbst bei niedriger Temperatur flüchtig. In einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Kohlenoxyd ist die Flüchtigkeit geringer, besonders wenn es bis auf — 12° abgekühlt wird. Dennoch aber verliert auch dann noch eine genau gewogene Menge desselben bedeutend an Gewicht. Zugleich bemerkt man an dem austretenden Kohlensäuregase den unverkennbaren Geruch nach Carbonylchlorid ($COCl_2$). Bei der unvergleichbar intensiveren Affinität des Chlors im Jodtrichlorid ist eine solche Einwirkung eigentlich nicht undenkbar.

Wie sich das Trichlorid zu einer Stickstoffatmosphäre verhält, habe ich noch nicht untersucht.

Ueber den Schmelzpunkt des Trichlorids variiren die Angaben ungemein. Selbst Hr. O. Brenken (siehe citirte Abhandlung) nimmt den in Gmelin's Handbuch und Graham-Otto's Lehrbuch angegebenen Schmelzpunkt bei 25° in einer Atmosphäre von Luft oder einem anderen indifferenten Gase als den richtigen an. Ich habe denselben in trockener Luft, sowie in Kohlensäuregas stets bei 33° C. gefunden, wo dann das Jodtrichlorid als solches klare, hellgelbe Tröpfchen zu bilden anfängt und noch vor Erreichung des 34° ganz flüssig wird. Wiegt man aber zugleich das Röhrchen, worin der Schmelzpunkt bestimmt wird, so findet man eine bedeutende Abnahme des Gewichtes. Lässt man auf 32° erkalten, so erhält man nach einiger Zeit wieder starres, gelbes Trichlorid. Bei 47.5° hat es sich ganz in ein gelbes Gas verwandelt, das beim Erkalten sofort wieder starr wird. Die bei dieser Temperatur aus dem warmen Wasser, durch

welches die Schmelztemperatur vermittelt wird, herausragenden Theile des Röhrchens, die somit kälter sind, beschlagen sich von Innen mit gelbem Trichlorid, während dasselbe in dem erwärmten Theil gänzlich verflüchtigt erscheint.

Bringt man Trichlorid in einem offenen Glasröhrchen direct in heisses Wasser von 100°, so zersetzt es sich sogleich, indem Chlor entweicht und der Inhalt des Rohres sich in rothbraunes, flüssiges Monochlorid umsetzt, das dann in lebhaftes Sieden geräth. Bei 72° lässt sich der Versuch noch mit demselben Resultate wiederholen, bei 67° aber (siehe O. Brenken) bildet sich zwar noch wieder das Monochlorid, dieses zeigt aber kein Sieden mehr. Bei 62° verwandelt sich das Trichlorid nicht mehr plötzlich in flüssiges Monochlorid, sondern es schmilzt erst rapid zusammen und wird dann erst allmählich flüssig und rothbraun. Es versteht sich dabei von selbst, dass diese letzten Versuche mit grösseren Mengen Trichlorid vorgenommen werden müssen, da die dünnen Anflüge in Capillarröhrchen, wie sie zur Bestimmung des Schmelzpunktes genommen werden, auch in der höheren Temperatur sich sofort verflüchtigen. Der Beobachtung Hrn. O. Brenken's entgegen, fand ich, dass das Trichlorid unter dem Drucke von einer Atmosphäre auch bei Gegenwart einer Chlorgas-Atmosphäre bei 33° schmilzt. In einer zugeschmolzenen Röhre tritt die Schmelzung je nach der Quantität der Substanz und des dadurch erzeugten Gasdruckes bei veränderlicher Temperatur ein. So schmolz ein Trichloridanflug in einem geschlossenen Capillarrohre schon bei 66°, während eine grössere Quantität bei 80° noch fest blieb. Daher gelingt auch Hrn. Brenken's eleganter Vorlesungsversuch der Dissociation des Trichlorids, besonders bei Anwendung von etwas grösseren Quantitäten desselben.

Von Wasser wird Jodtrichlorid gelöst. Eine ganz concentrirte Lösung scheidet auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure ein gelbes Pulver ab; verdünnte thut dies nicht. Durch Salpetersäure wird daraus Jod abgeschieden und Chlor entwickelt. Concentrirte Schwefelsäure löst aber das trockene Trichlorid auch mit gelber Farbe auf.

Durch siedendes Wasser wird es sogleich in Chlor und rothbraunes, sich im Wasser auflösendes Monochlorid zersetzt. — Auch grössere Quantitäten Trichlorid zerfliessen sofort in einem Strome von Wasserdampf.

Durch Aetzkali wird es gelöst und es bilden sich dann Jodide, Chloride und Jodate und Chlorate mit den kaustischen Alkalien.

In eine Atmosphäre, die mit Ammoniak geschwängert ist, gebracht, stösst das Trichlorid dichte, weisse Nebel aus.

Ein Ueberschuss von Ammoniak erzeugt sofort schwarzen Jodstickstoff, Salmiak und Jodammonium. Ein Tropfen concentrirter Ammoniaklösung zu einer überschüssigen Quantität Trichlorid (einem

Häufchen derselben in einer Porzellanschale) gebracht, löste dieselbe gänzlich zu einem braunen Tropfen auf. Durch eine Zuthat von neuem Ammoniak wurde die wahrscheinliche Bildung von Chlorstickstoff verhindert.

In Benzol löst sich das Trichlorid sofort mit dunkel kirschrother Farbe.

Schwefelkohlenstoff, in kleinster Menge zu einer etwa 20fachen Portion $J\,Cl_3$ gebracht, bewirkt die sofortige Verflüssigung derselben unter bedeutender Temperaturerhöhung. Es bildet sich sogleich Chlorschwefel, dichter Rauch wird ausgestossen und selbst grosse Mengen $C\,S_2$ werden dadurch tief kirschroth mit einem Stich in's Violette oder Carminrothe gefärbt. Diese Lösung raucht an der Luft und hinterlässt beim Verdunsten schwarzen, krystallinischen Jodschwefel ($S\,J_2 + xJ$). Derselbe wird auch durch Wasserzusatz gefällt.

Die oxydirende Wirkung des Trichlorids zeigt sich durch Vermischen desselben mit einem Ueberschuss von Schwefeldioxydlösung oder Ferrosulfatlösung und Erhitzen zum Sieden. Es bildet sich alsbald Schwefelsäure und Ferridlösung.

Metallisches Kalium in flüssiges Monochlorid gebracht, entzündet sich und giebt Chlorkalium u. s. w. Mit dem Trichlorid entzündet es sich wegen des nicht sofort innigen Contacts nicht, decrepitirt aber sofort, mitunter recht heftig beim Reiben mit einem Glasstabe oder dem Pistille. Geschmolzenes Kalium entzündet sich unter Detonation.

Phosphor entzündet sich im Monochlorid sowohl, als auch mit Trichlorid in Berührung gebracht.

In der Kälte ist Wasserstoffgas, in welchem sich das Trichlorid mehr noch, als an der Luft verflüchtigt, ohne sichtbare chemische Einwirkung. Leitet man durch ein mit Trichlorid gefülltes Rohr Wasserstoffgas, so sieht man jenes stets weniger werden; das Wasserstoffgas giebt, durch Benzol geleitet, Jodtrichlorid ab und entweicht als Solches. Auch ist nicht die Spur eines Salzsäuredampfes beim Austritt des Wasserstoffgases zu bemerken. Entzündet man aber das Wasserstoffgas, so brennt es mit röthlicher Flamme. Erhitzt man dabei zu gleicher Zeit das Wasserstoffgas durch Glühendmachen des Glasrohrs an einer Stelle vor dem Trichloride, so beginnt alsbald eine lebhafte Einwirkung. Das Trichlorid geräth von selbst in lebhaftes Rothglühen oder es verbindet sich vielmehr der Wasserstoff mit seinen Bestandtheilen, und aus der Spitze der Glasröhre entweichen durch Joddampf violett gefärbte dichte, sauerreagirende Dämpfe von Chlor- und Jodwasserstoff.

Erhitzt man dagegen das Trichlorid ganz wenig während des Durchstreichens von Wasserstoffgas, so bildet dieses ohne Feuer-

erscheinung Salzsäure und flüssiges, rothbraunes Jodmonochlorid bleibt zurück.

Jodmonochlorid greift in Dampfform furchtbar die Schleimhäute der Nase und die Augen an und bewirkt Athembeschwerden in noch höherem Grade als das Trichlorid. Dieses dagegen ist viel ätzender als Jod. Zwischen den Fingern verrieben oder auf die Haut gebracht, trocknet es dieselbe energischer als Jodtinctur ein und bewirkt deren Abstreifung. Die durch Mono- und Trichlorid auf der Haut erzeugten braungelben Flecken werden durch Ammoniak nicht wie die durch Jodtinctur hervorgebrachten entfärbt.

Athen, den 18. Februar 1877.

---

114. Ludwig Wenghöffer: Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 8. März.)

Unter den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen mit Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid, die eine genauere Kenntniss des chemischen Verhaltens der Sulfurylgruppe gegenüber der Carbonylgruppe bezwecken, habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Einwirkungsprodukte der beiden Körper auf Anilin und Anilide näher zu studiren. Ich erlaube mir, die bis jetzt erzielten Resultate der Gesellschaft mitzutheilen.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf fast alle vom Ammoniak derivirenden Verbindungen in letzteren mit grosser Leichtigkeit Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe $CO'OC_2H_5$ substituirt wird. Es ist daher nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob bei den in gleicher Weise angestellten Versuchen mit Aethylschwefelsäurechlorid sich die Analogie der Gruppen SO_2 und CO bewährt.

Ich liess daher zunächst Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin einwirken und hoffte auf diese Weise den Phenylsulfaminsäureäthyläther zu bekommen, analog wie die HH. Wilm und Wischin[1]) durch Einwirkung von $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{Cl}$ auf $C_6H_5NH_2$ den Phenylcarbaminsäureäthyläther oder das Phenylurethan erhalten haben.

Ich liess tropfenweise das Aethylschwefelsäurechlorid zu dem Anilin fliessen, wobei eine sehr heftige Reaction statt fand. Die erhaltene Reactionsmasse war von dunkelgrüner Farbe; sie löste sich vollständig in Alkohol, nur theilweise in Wasser. Nach längerem

---

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. 147, 157.

Auswaschen mit Alkohol zur Entfernung des reichlich gebildeten salzsauren Anilins hinterblieb ein weisser Körper, der in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser wenig und in siedendem Wasser leichter löslich war. Aus der stark sauer reagirenden Lösung krystallisirte der Körper in ausgezeichneten, klaren, rhombischen Tafeln, die jedoch schon an der Luft verwitterten und sich bräunlich färbten. Durch längeres Erhitzen bei 100° verlor der Körper an Gewicht, blieb aber beim weiteren Erhitzen unverändert und zersetzte sich erst bei einer Temperatur von 215° unter Entweichen von SO_2.

Diese sämmtlichen Eigenschaften führten mich zu der Ansicht, dass ich nicht, wie ich erwartete, einen urethanartigen Körper, sondern wie auch weiter angestellte Reactionen bestätigten, die Sulfanilsäure erhalten hatte.

Die Analyse der entwässerten Substanz ergab 41.43 pCt C, 4.21 pCt. H und 8.31 pCt. N.

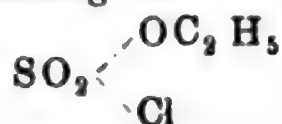
Die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2OH\end{cases}$$

verlangt 41.62 pCt. C, 4.04 pCt. H und 8.09 pCt N.

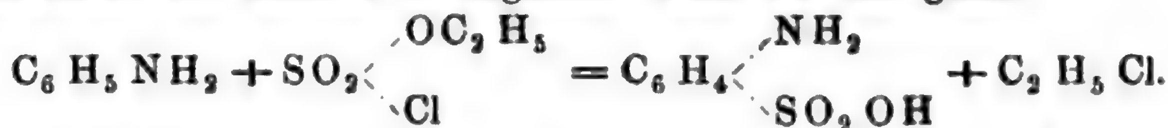
Die wässerige Lösung der Säure ward mit K_2CO_3 vorsichtig neutralisirt und eingedampft. Das so dargestellte Kalisalz ergab bei der Analyse 18,2 pCt. K. Die Theorie verlangt 18.52 pCt K. Die heiss gesättigte Lösung der Säure wurde schliesslich mit Bromwasser behandelt, wobei sich Tribromanilin in Nadeln absetzte, während die abfiltrirte Flüssigkeit mit $BaCl_2$ einen Niederschlag von $BaSO_4$ gab, wodurch der Beweis geliefert wurde, dass wirkliche Sulfanilsäure und nicht die ihr isomere Amidosulfobenzolsäure entstanden war.

Bei einer zweiten Einwirkung von



$$SO_2\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases}$$

auf $C_6H_5NH_2$ wurden die entweichenden Gase durch starke Kühlung verdichtet. Ich erhielt beträchtliche Mengen von Chloräthyl; somit dürfte die Reaction in folgender Weise vor sich gehen



$$C_6H_5NH_2 + SO_2\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2OH\end{cases} + C_2H_5Cl.$$

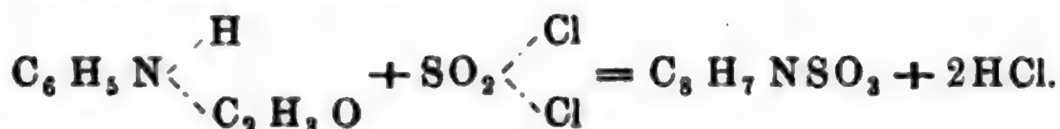
Vielleicht entsteht auch in erster Linie der Sulfanilsäureäther, der dann bei der Heftigkeit der stattfindenden Reaction sofort mit Salzsäure in die freie Sulfanilsäure und Chloräthyl zerfällt.

Interessant ist jedenfalls das Ergebniss, dass die Gruppe SO_2 in diesem Falle nicht analog der Gruppe CO Wasserstoff im Ammoniak, sondern im Benzolkern ersetzt, wodurch die der Anthranilsäure ganz analog constituirte Sulfanilsäure resultirt.

Ich liess ferner Sulfurylchlorid auf Acetanilid einwirken. Die Reaction verlief unter Entweichen von Salzsäuredämpfen, wie vorauszusehen war, wesentlich sanfter, als bei der Einwirkung auf Anilin. Die erhaltene weisse Reactionsmasse wurde zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure und des anhaftenden Sulfurylchlorids vorsichtig erwärmt; sie löste sich in Alkohol, nur theilweise in Wasser. Nach längerem Auswaschen mit Wasser wurde der erhaltene weisse Körper aus Aether umkrystallisirt. Er blieb an der Luft unverändert, verlor nicht an Gewicht beim Erhitzen und schmolz bei 121°.

Die ausgeführten Analysen ergaben im Mittel 48.5 pCt. C 3.82 pCt. H, 7.13 pCt. N. Die Schwefelbestimmung, die mit Schwierigkeiten verknüpft war, wurde nach der Methode von Debus durch Zusammenschmelzen mit chromsaurem Kali ausgeführt und ergab 15.54 pCt. S. Hiernach kommt dem Körper die empirische Formel $C_8 H_7 NSO_3$ zu. Dieselbe verlangt 48.73 pCt. C, 3.55 pCt. H, 7.107 pCt. N und 16.24 pCt. S.

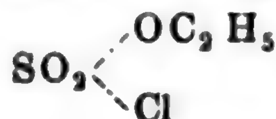
Da die beim Zusammentreten von $SO_2 Cl_2$ und $C_6 H_5 NHC_2 H_3 O$ entweichende Gase nur aus Salzsäure bestehen, so verläuft die Reaction nach folgendem Schema:


$$C_6 H_5 N\langle {H \atop C_2 H_3 O} + SO_2 \langle {Cl \atop Cl} = C_8 H_7 NSO_3 + 2HCl.$$

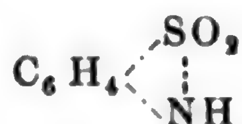
Um die noch in dem Körper vorhandene Acetylgruppe zu eliminiren, behandelte ich denselben längere Zeit mit einer äquivalenten Menge alkalischer Kalilauge in der Hitze bis zum Verschwinden der alkoholischen Reaction. Die alkoholische Lösung wurde hierauf vorsichtig verdunstet, die erhaltene Salzmasse mit Wasser ausgewaschen und ein Theil des eingedampften Filtrats mit KHO und $As_2 O_3$ geschmolzen, wobei sofort der heftige Geruch des Kakodyls auftrat. Der vom essigsauren Kali durch Auswaschen befreite Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Er schmilzt bei 58° und verflüchtigt sich bei ungefähr 83°.

Die Analyse ergab 46.16 pCt. C, 3.28 pCt. H und 8.94 pCt. N. Die Formel $C_6 H_5 NSO_2$ verlangt 46.45 pCt. C, 3.22 pCt. H und 9.03 pCt. N.

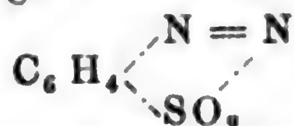
Ich bin gegenwärtig noch damit beschäftigt, die Constitution dieses Körpers festzustellen, für die sich überhaupt wohl nur zwei Möglichkeiten bieten. Die Vermuthung liegt nicht fern, dass der Körper in enger Beziehung zu der durch Einwirkung von


$$SO_2 \langle {OC_2 H_5 \atop Cl}$$

auf $C_6H_5NH_2$ erhaltenen Sulfanilsäure steht, in welchem Falle ihm die Constitutionsformel



zukommt. Es wäre somit eine anhydridartige Verbindung von ähnlicher Constitution, wie die von Schmitt[1]) aus der Sulfanilsäure durch Einleiten von salpetriger Säure erhaltene Diazoverbindung



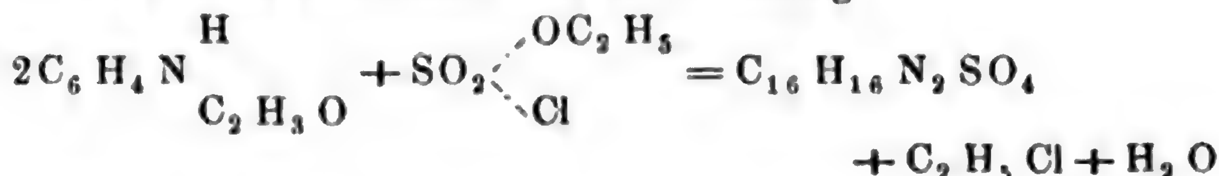
Bereits angestellte Versuche, den Körper durch Aufnahme von H_2O in die Sulfanilsäure überzuführen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

Andererseits kann der Körper analog dem aus dem Phenylurethan durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid erhaltenen Pseudocyansäurephenyl oder Carbanil constituirt sein, in welchem Falle ihm die Formel $SO_2 = N - C_6H_5$ zukäme.

Ich hoffe, dass aus weiter anzustellende Untersuchungen sich die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel ergeben wird.

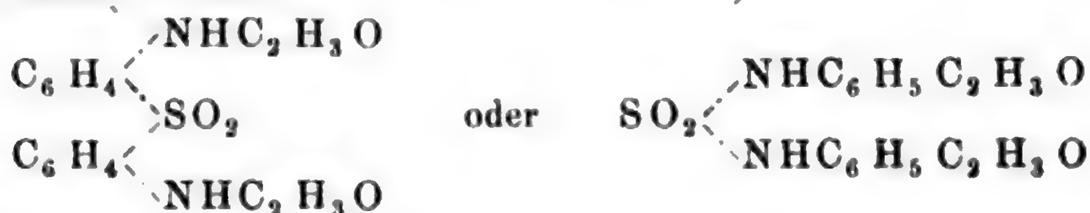
In gleicher Weise liess ich auf Acetanilid Aethylschwefelsäurechlorid einwirken. Die Reaction verlief ohne merkliche Gasentwicklung. Der resultirende Körper wurde mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgefällt und aus Aether umkrystallisirt, aus dem er sich in seidenglänzenden Nadeln abschied. Die naheliegende Vermuthung, dass der entstandene Körper der Acetylsulfanilsäureäthyläther sei, wurde durch die Analyse nicht bestätigt. Dieselbe ergab 57.804 pCt. C, 5.13 pCt. H und 8.71 pCt. N. Diesem Resultate entspricht die empirische Formel $C_{16}H_{16}N_2SO_4$. Dieselbe verlangt 57.83 pCt. C, 4.82 pCt. H und 8.43 pCt. N.

Der Process wird somit nach der Gleichung



verlaufen.

Auch für diesen Körper, dessen Eigenschaften und Reactionen zu studiren ich mir vorbehalte, dürfte die Constitution wohl nur einer der beiden Formeln



entsprechen.

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. 120, 137.

Die zweite Formel entspricht einem dem Acetylphenylcarbamid analog constituirten Körper und dürfte die Hoffnung wohl einige Berechtigung haben, aus ihm durch Eliminiren der Acetylgruppe zu dem Phenylsulfamid selbst zu gelangen. Ich werde in dieser Richtung Versuche anstellen und hoffe die Constitution dieses Körpers feststellen zu können.

Zugleich werde ich die Arbeit fortsetzen und zunächst Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Dimethylanilin und andere Derivate des Anilins einwirken lassen, um aus der Summe der sich ergebenden Resultate einen Schluss auf das Verhalten der Gruppe SO_2 gegen Anilide ziehen zu können.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

---

115. Ernst Blankenhorn: Ueber Einwirkung von Sulfocyansäure in statu nascendi auf Alkohole.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 10. März.)

Gelegentlich einiger vor kurzer Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf alkoholische Lösungen von Sulfocyankalium erhielt Hr. L. Lössner durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf in Alkohol gelöstes Sulfocyankalium einen in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper, für welchen er die empirische Formel:

$$C_8 H_{18} N_4 S_4 O$$

aufstellte[1]). Diese merkwürdige Reaction glaubte ich um so eher einem eingehenden Studium unterwerfen zu können, als Hr. Lössner inzwischen die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Sulfocyankalium in alkoholischer Lösung zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht hat[2]).

Im Anschluss an die von Lössner gemachten Angaben liess ich zu einer alkoholischen, kalten Sulfocyankaliumlösung so lange Phosphorchlorür zutropfen, als noch ein Niederschlag von ausgeschiedenem Chlorkalium entstand. Von letzterem filtrirte ich ab und verjagte den Alkohol durch Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade. Doch war diese Darstellung nur wenig lohnend, da unerquickliche Nebenprodukte, möglicherweise geschwefelte Phosphorsäureäther, nur eine sehr geringe Ausbeute des erwähnten Körpers bedingen. Ergiebiger erwies sich die Anwendung von heisser, concentrirter, alkoholischer Sulfocyankaliumlösung. Beim Zutropfen von Phosphorchlorür findet

---

[1]) Journal für praktische Chemie VII, S. 474.
[2]) Journal für praktische Chemie X, S. 235.

eine heftige Einwirkung statt, die Flüssigkeit geräth ins Sieden und Chlorwasserstoff wird entwickelt. Sobald alles Sulfocyankalium zersetzt ist, filtrirt man von dem ausgeschiedenen Chlorkalium ab und dampft die schwach gelbroth gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis auf etwa den 6. Theil ein. Beim Erkalten scheiden sich daraus eine Menge kleiner, sich drüsenförmig vereinigender Nadeln ab, die durch das Saugfilter von einer öligen, widerlich riechenden Flüssigkeit getrennt werden. Man wäscht nun so lange mit kaltem Wasser nach, als das Filtrat noch Rhodanreaction zeigt, presst dann zwischen Filtrirpapier ab und trocknet bei 100°.

Den durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und schliesslich aus Aether gereinigten Körper unterwarf ich der Elementaranalyse. Eine Reihe sorgfältig ausgeführter Analysen ergaben folgende Resultate: C 29.18, H 4.92, N 17.24, S 39.04, woraus sich die empirische Formel: $C_4 H_8 N_2 S_2 O$ berechnet. Dieselbe verlangt nämlich: C 29.26, H 4.88, N 17.07, S 39.02, O 9.76.

Lössner's Analyse hatte die Formel:

$$C_8 H_{18} N_4 S_4 O$$

ergeben.

Der erhaltene Körper bildet kleine, weisse, seidenglänzende, äusserst leichte Krystallnadeln von bitterem Geschmack, ohne Geruch. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt fällt mit dem Zersetzungspunkt nahe zusammen und liegt zwischen 170 und 175°.

Da bei der Darstellung des Körpers der Phosphor an der Reaction durchaus nicht direct betheiligt schien, so versuche ich ihn durch Anwendung von Alkohol, der zuvor mit Salzsäuregas gesättigt worden war, an Stelle von Phosphorchlorür zu erhalten. In der That resultirte, wie durch die äusseren Kennzeichen und die Analyse festgestellt wurde, derselbe Körper. Er ist zwar meistens durch gleichzeitig entstehende Persulfocyansäure verunreinigt, d. h. gelb gefärbt, doch lässt er sich von derselben durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennen, in welchem letztere nur schwer löslich ist.

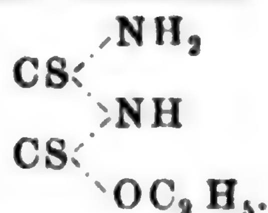
Diese einfachere Darstellungsmethode brachte mich auf die Vermuthung, dass die durch Chlorwasserstoffsäure frei gemachte Sulfocyansäure direct und in statu nascendi auf den Alkohol einwirke. Die Reaction konnte dann möglicherweise folgendermassen verlaufen:

$$HCl + KCNS = KCl + HCNS$$

$$2HCNS + C_2 H_5 OH = C_4 H_8 N_2 S_2 O.$$

Die zuerst von Liebig und Wöhler im Jahr 1830 beobachtete Thatsache, dass durch Einleiten von Cyansäure in Alkohole Allophansäureäther entstehen, legt die Möglichkeit nahe, dass sich durch Einwirkung von Sulfocyansäure analoge geschwefelte Allophansäureäther bilden. Und in der That gestattet die durch zahlreiche, genau aus-

geführte, übereinstimmende Analysen gesicherte empirische Formel die Aufstellung einer Constitutionsformel, wie sie dem erwarteten geschwefelten Allophansäureäther zukommen würde:

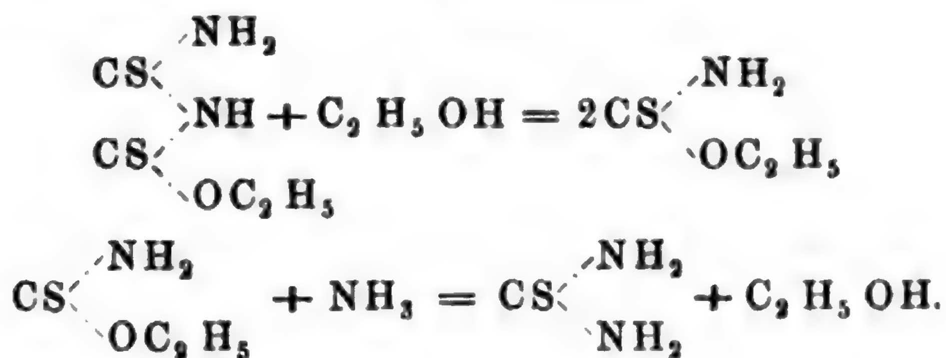


Durch die schönen Untersuchungen A. W. Hofmann's[1]) ist gezeigt worden, dass Allophansäureäther durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck und Temperaturerhöhung von 100° in Biuret umgewandelt werden. Ich durfte demnach hoffen, durch Einwirkung von Ammoniak ein zweifach geschwefeltes Biuret zu erhalten, wenn der von mir dargestellte Körper sich, wie ich vermuthete, wirklich als zweifach geschwefelter Allophansäureäthyläther erwies.

Zu diesem Zweck erhitzte ich den Körper mit alkoholischen Ammoniak in Röhren eingeschlossen auf etwa 100°. Nach dem Abdampfen resultirte ein weisser Körper, der anfangs in Blättchen oder Nadeln, nach öfterem Umkrystallisiren aber in Würfeln erhalten wurde. Eine Reihe von Analysen sowohl, wie mehrfach angestellte Reactionen ergaben das merkwürdige Resultat, dass derselbe nicht wie erwartet, geschwefeltes Biuret, sondern Sulfoharnstoff sei[2]). Die Analysen ergaben: C 15.98 pCt., H 5.4 pCt., S 42.05 pCt., während die Formel des Sulfoharnstoffs

verlangt: C 15.8 pCt., H 5.26 pCt., S 42.1 pCt.

Nach den von A. W. Hofmann studirten Beziehungen zwischen Allophansäureäthern, Harnstoff, Biuret und Urethanen könnte man vermuthen, dass der geschwefelte Allophansäureäther durch Erhitzen mit Alkohol zunächst in geschwefeltes Urethan und dieses dann durch Erhitzen mit Ammoniak in Sulfoharnstoff verwandelt würde. Die Reaction verliefe dann nach den Gleichungen:



[1]) Diese Berichte IV, S. 262. Ueber Biuret und verwandte Verbindungen.

[2]) Kolbe's Journal für praktische Chemie IX, S. 10. Volhard, über Sulfoharnstoff.

In wie weit Temperaturerhöhung oder Mengenverhältnisse von Alkohol und Ammoniak die Reaction beeinflussen, bin ich eben beschäftigt festzustellen. Ebenso will ich versuchen aus dem vorläufig als zweifach geschwefelter Allophansäureäthyläther angenommenen Körper durch Zusammenreiben mit Barythydrat das Bariumsalz einer zweifach geschwefelten Allophansäure zu erhalten. Ich hoffe durch diese, sowie andere Reactionen die Natur des Körpers sicher feststellen zu können.

Schliesslich behalte ich mir vor, Sulfocyansäure in statu nascendi auch auf andere Alkohole einwirken zu lassen und hoffe der Gesellschaft bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Leipzig, den 9. März 1877.

Chemisch-physikalisches Universitäts-Laboratorium.

---

116. Carl Hell und A. Waldbauer: Ueber die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure.

(Eingegangen am 10. März.)

In einer mit E. Lauber gemeinschaftlich in diesen Berichten [1]) veröffentlichten Untersuchung hatte der Eine von uns als hauptsächlichstes Einwirkungsprodukt des alkoholischen Kalis auf α-Monobrombuttersäure feste, bei 70° schmelzende Crotonsäure erhalten, und zugleich Parallelversuche mit der α-Bromisobuttersäure in Aussicht gestellt. Der Umbau des hiesigen chemischen Laboratoriums hat die Ausführung dieser Arbeiten längere Zeit verzögert, so dass es uns jetzt erst möglich ist, über die dabei erhaltenen Resultate ausführlichere Mittheilung zu machen.

Als Ausgangspunkt zu diesen Versuchen diente reine Monobromisobuttersäure, welche durch Erhitzen gleicher Molekulargewichte Brom und Isobuttersäure vom Siedepunkt 154—155° in zugeschmolzenen Röhren auf 140° dargestellt wurde. Der gelblich gefärbte Inhalt der Röhren beginnt nach dem Oeffnen derselben unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung zu erstarren und durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Aether kann daraus die reine Säure erhalten werden.

Die Monobromisobuttersäure ist eine vollkommen weisse, fast geruchlose, krystallinische Masse, welche beim langsamen Verdunsten aus Aether in grösseren, tafelförmigen Krystallen erhalten werden kann; sie schmilzt bei 48° zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit und erstarrt wieder bei 47.5°. Markownikoff [2])

---

[1]) Diese Berichte VII, 560.

[2]) Jahresberichte 1866, 314.

giebt den Schmelzpunkt derselben bei 42° und später [1]) bei 45° liegend an, wir glauben jedoch, da wir bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln stets den Schmelzpunkt 48° beobachteten, unserer Angabe mehr Vertrauen schenken zu dürfen. Sie siedet unter gewöhnlichem Luftdruck und anfangs eintretender schwacher Zersetzung zwischen 198—200°; das Destillat erstarrt wieder krystallinisch und zeigt nach dem Abpressen und Umkrystallisiren wieder genau den obigen Schmelzpunkt. Ihr specifisches Gewicht ist bei 60° = 1.5225 bei 100° = 1.500 bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Sie wirkt ähnlich wie die Chloressigsäure zerstörend auf die Epidermis ein und kann heftige Entzündungen derselben verursachen. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie ohne Veränderung löslich. Mit kaltem Wasser zusammengebracht wird sie vielleicht in Folge einer Hydratbildung flüssig und sinkt als schweres Oel zu Boden, das sich beim gelinden Erwärmen löst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Beim Stehen über Schwefelsäure wird sie nach Verdunstung des Wassers wieder krystallinisch und zeigt dann wieder den unveränderten Schmelz- und Erstarrungspunkt. Mit Wasser am aufsteigenden Kühler längere Zeit gekocht, wird sie vollständig zerlegt in Bromwasserstoff und Oxyisobuttersäure, deren Schmelzpunkt bei 80° gefunden wurde. Durch wässrige Silbernitratlösung wird sie schon in der Kälte, rascher in der Wärme unter Abscheidung von Bromsilber so vollständig zersetzt, dass sich auf diese Weise eine einfache Bestimmung ihres Bromgehalts ausführen lässt.

Von dieser ganz reinen Säure haben wir durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung den Aethylester dargestellt und gefunden, dass derselbe ganz constant vom ersten bis letzten Tropfen bei 160° (corr. 162.7°) unter 746 Mm. Bar. siedet, eine Beobachtung, die mit der Markownikoff's [2]) (160° und corr. 163.6 unter 761.9 Mm. Bar. fast genau übereinstimmt und wenn man berücksichtigt, wie sehr der Siedepunkt einer Verbindung durch geringe Verunreinigungen beeinflusst wird, wohl am unzweideutigsten für die absolute Reinheit der angewandten Säure spricht.

Eine Lösung der so erhaltenen reinen Säure (100 Gewth.) in absolutem Alkohol wurde in die gleichfalls alkoholische Lösung von frisch geschmolzenem Kalihydrat (75 Gewth.) langsam einfliessen gelassen, wobei unter reichlicher Abscheidung von Bromkalium eine heftige, bis zum Sieden des Alkohols sich steigernde Reaction eintritt, die man durch Einstellen in kaltes Wasser zu mässigen hat. Nach Beendigung derselben wird noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade

[1]) Annal. Chem. Pharm. 153, 230.
[2]) Annal. Chem. Pharm. 182, 336.

erwärmt, die Flüssigkeit vom Bromkalium abgesaugt und zur Entfernung des überschüssigen Kalihydrats Kohlensäure eingeleitet. Nachdem man das in geringer Menge ausgeschiedene Kaliumcarbonat durch Filtriren getrennt hat, wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand fast völlig zur Trockene eingedampft und hierauf mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich eine ziemlich starke Oelschichte abscheidet, die auf der Salzlösung schwimmt, auf Zusatz von mehr Wasser beim gelinden Erwärmen sich aber löst. Bei der Destillation im Wasserdampfstrom wird dann neben einem in geringer Menge auftretenden, nicht flüchtigen, harzähnlichen Körper ein saures Destillat erhalten, das mit kohlensaurem Natron neutralisirt und abgedampft, durch Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des letzteren die freie Säure liefert. Bei der fractionirten Destillation derselben ging der grösste Theil zwischen 175—180° über, und nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation gelang es, dieselbe zwischen 180—183° siedend zu erhalten. Reiner und von dem constanten Siedepunkt 180° unter 741 Mm. Bar. lässt sich diese Säure aus dem leicht und gut krystallisirenden Bariumsalz darstellen.

Dieselbe Säure wird auch, wie übrigens zu erwarten war, erhalten, wenn statt der freien Bromisobuttersäure der Aethylester derselben der Einwirkung des alkoholischen Kalihydrats unterworfen wird. Wir haben jedoch diesen letzteren Versuch für nicht überflüssig gehalten, da Hell und Lauber bei ihren Versuchen sich stets des Monobrombuttersäureäthylesters bedienten und somit der vollkommenen Gleichartigkeit wegen auch in dem jetzigen Falle die Anwendung des Aethylesters geboten erschien.

Diese Säure, welche als Hauptprodukt der Reaction des alkoholischen Kalis auf die Monobromisobuttersäure auftritt, ist, wie aus den Analysen der freien Säure sowohl, als auch ihrer zahlreich dargestellten Salze hervorgeht, als

Aethoxyisobuttersäure $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C(OC_2H_5) . COOH$

zu betrachten. Dieselbe ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, ätherischem Geruch und scharfem, brennenden Geschmack. Ihr specifisches Gewicht ist bei 0° = 1.0211 bei 16° = 1.0101 bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem, leichter in heissem Wasser auf, aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten theilweisa wieder ölig aus. Sie bildet meistens leicht lösliche und leicht krystallisirbare Salze, welche am besten durch Neutralisation der wässrigen Lösung, wozu zweckmässig das ursprüngliche, saure Destillat verwendet werden kann, mit den kohlensauren Salzen der

betreffenden Metalle dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Das Silbersalz $C_6H_{11}O_3 . Ag$ (gef. 45.2 und 45.0 pCt., ber. 45.19 pCt. Ag) ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in schönen, weissen Blättchen, die sich häufig blumenkohlartig angehäuft haben, aus. Im feuchten Zustande dem Licht ausgesetzt bräunen sie sich rasch.

Das Bleisalz $(C_6H_{11}O_3)_2Pb + H_2O$ (gef. 42.4 pCt. Pb und 3.75 pCt. H_2O, ber. 42.50 pCt. Pb und 3.70 pCt. H_2O) ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt aus Wasser ausserordentlich leicht in schönen, weissen, durchscheinenden, oft gut ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen.

Das Bariumsalz $(C_6H_{11}O_3)_2$ Ba + H_2O (gef. 32.73 und 33.08 pCt. Ba und 4.28 pCt. H_2O, ber. 32.77 pCt. Ba und 4.31 pCt. H_2O) ist gleichfalls in Alkohol und Wasser, besonders in heissem, löslich, woraus es sich in schönen, durchsichtigen, dicken Prismen abscheidet.

Das Zinksalz $(C_6H_{11}O_3)_2$ Zn (gef. 20.97 pCt Zn, ber. 19.95 pCt. Zn), ist frisch bereitet, leicht löslich in Wasser und Alkokol und krystallisirt aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, die jedoch beim Trocknen in der Wärme oder über Schwefelsäure nach und nach Säure verlieren und in ein unlösliches, basisches Salz übergehen, (daher auch der bei der Analyse gefundene geringe Zinküberschuss.) Diese leichte Bildung basischer Salze ist überhaupt der Aethoxyisobuttersäure eigenthümlich, auch das Barium und Bleisalz verlieren, wenn das Trocknen bei zu hoher Temperatur über 110° ausgeführt wird, Säure und gehen in unlöslich basische Verbindungen über.

Dargestellt aber nicht analysirt wurden ferner das Kupfersalz und das Natriumsalz. Das erstere krystallisirt in schönen, grünen Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, das letztere in wenig ausgebildeten, körnig krystallinischen Massen, die ausserordentlich leicht in Wasser und Alkohol sich lösen.

Ueber einige andere gleichzeitig mit der Aethoxyisobuttersäure auftretende Verbindungen werden wir später berichten.

Stuttgart, Februar 1877.

---

117. Carl Hell und E. Medinger: Ueber die Oxydation der im Rohpetroleum enthaltenen Säure $C_{11}H_{20}O_2$.

(Eingegangen am 10. März.)

Auf Seite 1216 des siebenten Jahrganges dieser Berichte haben wir Versuche mitgetheilt, welche wir zur Isolirung und Feststellung der Constitution einer Reihe von Säuren die im walachischen Steinöl enthalten sind, angestellt haben.

Wir haben uns damals hauptsächlich darauf beschränkt, durch fractionirte Destillation eine dieser Säuren in reinem Zustande abzuscheiden und ihre Eigenschaften genau festzustellen. Wir haben jetzt ausgedehntere Oxydationsversuche mit einer grösseren Quantität der reinen Säure unternommen, um aus den gebilden Produkten womöglich einen genaueren Einblick in die Constitution dieser interessanten Säure zu gewinnen.

Die zu diesen Versuchen verwandte Säure wurde genau in früher angegebener Weise, durch Ueberführung der rohen Säure in den Aethylaether und fractionirte Destillation desselben, erhalten.

Es gelang dabei wieder, wie das erste Mal, zwei Hauptfractionen vom Siedepunkt 250°—255°, und 255°—260°, zu erhalten, welche auch bei wiederholter Fractionirung sich nicht merkbar änderten.

Die Oxydation wurde sowohl mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure als auch mit Salpetersäure ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten.

I. Oxydation mit Chromsäure

a) der bei 250—255° siedenden Fraction.

10 Gr. der Säure wurden mit 50 Gr. Kaliumbichromat, 70 Gr. englischer Schwefelsäure und 400 Gr. Wasser, am aufsteigenden Kühler erhitzt. Die Einwirkung ist in der Kälte sehr unbedeutend, in der Wärme tritt jedoch bald eine lebhafte Reaction ein, es entwickelte sich ein eigenthümlicher, an Aldehyd erinnernder Geruch und eine übrigens unbedeutende Menge von Kohlensäure. In einer von Kältemischung umgebenen Vorlage gelang es jedoch nicht eine nachweisliche Quantität eines Oxydationsproduktes zu condensiren. Nach Beendigung der Oxydation wurden die Säuren im Wasserdampfstrom überdestillirt, das saure Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, etwas eingedampft, mit Schwefelsäure zersetzt, und die entstandene Oelschicht entfernt. — Die als Oel abgeschiedene Säure, wie auch die in der wässrigen, freie Schwefelsäure enthaltenden Natriumsulfatlösung enthaltene Säure, wurden durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, und aus den Destillaten durch Neutralisiren mit Ammoniak und fractionirtes Fällen mit Silbernitrat eine Reihe Silbersalze hergestellt.

a) Der in Wasser lösliche Theil der Säure.

I. Fällung . .	0.3354	Silbersalz	hinterliess	0.1312 Ag	= 39.11 pCt. Ag
II. -	0.1544	-	-	0.0620 -	= 40.15 - -
I. Krystallisation	0.1099	-	-	0.0634 -	= 62.83 - -
II. -	0.1680	-	-	0.1070 -	= 63.69 - - .

β) Der in Wasser unlösliche ölige Theil des Oxydationsproduktes.

I. Fällung	0.2580 Silbersalz	gaben	0.1017 Ag	= 39.41	pCt. Ag
II. -	0.3172	- -	0.1281 -	= 40.38	- - .

Das Filtrat gab auf Zusatz von Silbernitrat keinen Niederschlag mehr und auch beim Eindampfen konnte keine bestimmbare Menge Silbersalz erhalten werden.

II. Oxydation mit Salpetersäure.

Wir haben früher angegeben, dass beim Kochen mit Salpetersäure keine merkbare Oxydation erfolgt, sondern dass bei Anwendung sehr concentrirter Salpetersäure ein Nitrokörper entsteht. Wir haben dies nun dahin zu berichtigen, dass bei fortgesetztem Kochen mit nicht zu concentrirter Salpetersäure eine Oxydation erfolgt. — 10 Gramm der Säure wurden mit der 5fachen Menge einer Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht 10 Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt und im Dampfstrom abdestillirt. Es ging dabei wieder eine ölige Säure über, die von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, 5.1 Grm. wog, und welche in ihren äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Säure besass. Aus der öligen Säure, wie auch aus ihrer wässerigen Lösung wurden wieder, wie oben angegeben, fractionirt gefällte Silbersalze hergestellt. Ausserdem hatte sich noch eine kleine Menge einer festen, nicht flüchtigen Säure gebildet, welche beim Abdampfen der sauren Lösung, auf dem Wasserbade, zurückblieb, auf deren nähere Untersuchung aber verzichtet werden musste.

A. Ursprüngliche Säure vom Siedepunkte 250—255°.

α) Der in Wasser lösliche Theil des Oxydationsproduktes.

I. Fällung . .	0.2510 Silbersalz	gaben	0.1020 Ag	= 40.62	pCt. Ag
II. -	0.2038	- -	0.0824 -	= 40.43	- -
I. Krystallisation	0.3310	- -	0.2105 -	= 63.59	- -
II. -	0.2025	- -	0.1286 -	= 63.50	- - .

β) Der in Wasser nicht lösliche Theil desselben.

I. Fällung . .	0.1878 Silbersalz	gaben	0.0761 Ag	= 40,52	pCt. Ag
II. -	0.3380	- -	0.1390 -	= 41.12	- -
III. -	0.2685	- -	0.1082 -	= 40.29	- - .

B. Oxydation der Säure vom Siedepunkte 255—260°.

In Wasser unlöslicher Theil.

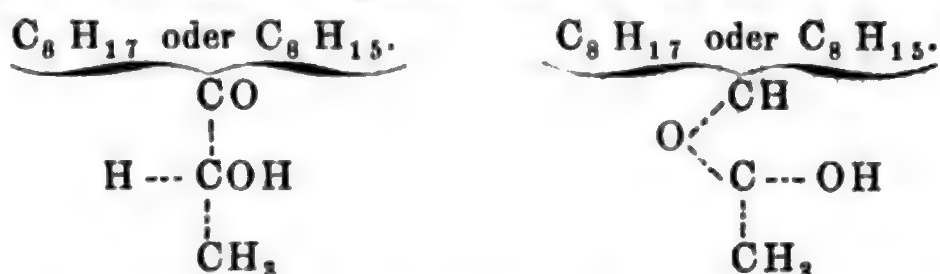
I. Fällung . .	0.2285 Silbersalz	gaben	0.0876 Ag	= 38.3	pCt. Ag
II. -	0.2920	- -	0.1140 -	= 39.0	- -
III. -	0.2782	- -	0.1117 -	= 40.1	- - .

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, tritt ausser Essigsäure, welche wir bei der Oxydation mit Chromsäure wie mit Salpetersäure beobachteten, und deren Anwesenheit wir auch noch durch andere Reactionen constatirten, noch eine Säure auf, welche ein Silbersalz mit circa 40.5 pCt. Silber giebt; dies würde sehr nahe dem Silbergehalt des nonylsauren Silbers = 40.75 pCt. entsprechen. Es würde sich somit daraus ergeben, dass bei der Oxydation die Säure geradezu in eine Nonylsäure und Essigsäure zerfällt, denn die zugleich auftretende Kohlensäure ist nach unserer Beobachtung so gering, dass sie nur als secundär auftretendes Produkt in Betracht kommen kann.

Es ist uns leider noch nicht möglich gewesen, über die Natur der entstehenden Nonylsäure genauere Versuche anzustellen, wir haben uns bis jetzt nur mit der Analyse ihrer Silbersalze begnügen müssen, da bei der geringen Menge, die uns zu Gebote stand, eine genauere Bestimmung ihres Siedepunktes, spec. Gewichtes etc., so wie die Darstellung anderer Salze, nicht möglich war. Wir sind daher auch noch nicht im Stande, mit absoluter Sicherheit zu sagen, ob das gebildete Silbersalz der öligen Säure in der That nonylsaures Silber ist, oder vielleicht aus einem Gemenge mehrerer Säuren besteht. Es erscheint uns jedoch dieser letztere Fall nicht wahrscheinlich, indem nach den zahlreichen Beobachtungen, die der eine von uns bei dieser Methode der fractionirten Silbersalzfällung zu machen Gelegenheit hatte, bei einem vorhandenen Gemenge verschiedener Säuren stets erheblichere Differenzen in der Zusammensetzung nach einander gefällter Silbersalze auftreten, als dies bei den umstehend angeführten Analysen der Fall ist. Es wäre nur denkbar, dass die bei der Oxydation entstandene neue Säure nicht Nonylsäure $C_9 H_{18} O_2$, sondern eine wasserstoffärmere Säure $C_9 H_{16} O_2$ wäre, was mit der von uns früher angenommenen Formel $C_{11} H_{20} O_2$ mehr übereinstimmte; dies lässt sich aber durch eine einfache Analyse der Silbersalze nicht wohl entscheiden.

Nach diesen Oxydationsversuchen, vorausgesetzt, dass dieselben sich bei einer ausgedehnteren Untersuchung, die wir, sobald wir in den Besitz grösserer Mengen Material gelangt sind, auszuführen gedenken, bestätigen sollten, kann aber das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in diesen Petroleumsäuren nicht wohl angenommen werden, denn das Auftreten der Essigsäure setzt das Vorhandensein einer Methylgruppe, das Auftreten einer Nonylsäure oder Nonylonsäure die Existenz einer Gruppe $C_8 H_{17}$ oder $C_8 H_{15}$ voraus, und diese beiden Radikale können auf keine Weise mit der Carboxylgruppe zu einer Säure von der Zusammensetzung $C_{11} H_{22} O_2$ oder $C_{11} H_{20} O_2$ verbunden sein, welche bei der Oxydation nur Essigsäure und eine Säure von 9 Kohlenstoffatomen liefert, ebensowenig wie z. B. dis Isobuttersäure bei der Oxydation in zwei Moleküle Essigsäure zerfallen kann. Es bleibt daher nur noch die Annahme übrig, dass die betreffende

Säure ihre sauren Eigenschaften nicht der Carboxylgruppe COOH, sondern einer anderen Art der Verkettung der beiden Sauerstoffatome verdankt, etwa wie es folgende zwei Formeln zeigen, welche wir neben anderen verglichen für die wahrscheinlichsten halten, da bei ihrer Annahme die Vertretbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Metalle noch am ungezwungensten erklärt wird, und wobei wir es noch unentschieden gelassen haben, ob die ursprüngliche Säure $C_{11}H_{20}O_2$ oder $C_{11}H_{22}O_2$ zusammengesetzt anzunehmen sei.



Diese Ansicht von der Constitution dieser Säure entspricht zwar nicht der allgemein geltenden Auffassung des Begriffs einer „Säure", sie steht aber auch nicht im Widerspruch mit den übrigen Eigenschaften der Petroleumsäure, die wir schon früher mitgetheilt haben.

Dass dieselbe nicht in die Reihe der gewöhnlichen Oelsäuren gehört, haben wir schon früher angeführt. Ihre Unveränderlichkeit gegen schmelzendes Kali, gegen salpetrige Säure, ihre Unfähigkeit ein Bromadditionsprodukt zu bilden, weisen jeden Gedanken an doppelte Kohlenstoffverkettung zurück.[1])

---

[1]) Ich kann dieses jetzt mit grösserer Bestimmtheit behaupten, als Herr Güss auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium durch Oxydation des condensirten Valeraldehyds $C_{10}H_{18}O$ eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$ erhalten hat, die sich daher nur durch einen Mindergehalt von CH_2 von unserer Petroleumsäure unterscheiden würde, aber ganz andere Eigenschaften besitzt. Nach den Beobachtungen von Güss, welche in seiner Inauguraldissertation Freiburg i. Br. 1876 ausführlich niedergelegt sind, giebt die so erhaltene Säure viel beständigere Salze, worunter namentlich das Kalksalz leicht und schön krystallisirt, sie verbindet sich ferner leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung mit Brom zu einem krystallinischen Additionsprodukt, sie liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, ausser Kohlensäure nur noch Essigsäure und Valeriansäure, und giebt auch beim Erhitzen mit Kalihydrat reichliche Menge von Valeriansäure. Es sind dies Zersetzungsprodukte, welche der für diese Säure anzunehmenden Constitutionsformel $\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CH_2.CH=CH.\underset{\overset{|}{CH_3}}{CH}.CH_2.COOH$ und damit den von Kekulé bei Gelegenheit seiner Crotonsäureuntersuchungen genauer präcisirten Gesetzen über die Spaltung organischer, doppelt gebundenen Kohlenstoff enthaltender Verbindungen durch Oxydation und Schmelzen mit Kalihydrat genau entsprechen.

Von allen diesen Eigenschaften besitzt die Petroleumsäure nichts, was im geringsten an eine Homologie mit der Säure aus condensirtem Amylaldehyd erinnern würde. Um die Unfähigkeit der Petroleumsäure Brom zu addiren, noch bestimmter nachzuweisen, habe ich noch folgenden Versuch ausgeführt. 7 Gr. Säure wurden mit 6.2 Gr. Brom und Wasser in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war, und nun der

Aber auch die Annahme, dass wir es mit einer Fettsäure zu thun haben, ist nicht wohl zulässig. Dagegen spricht der ungemein schwach saure Charakter derselben, die Löslichkeit ihres Bleisalzes in Aether, ihre leichte Oxydirbarkeit, sowie die bei der Oxydation entstehenden Produkte.

Wir glauben daher, dass die von uns vertretende Ansicht über die Constitution dieser eigenthümlichen Säure nicht ohne einige Berechtigung ist, und hoffen dieselbe durch weitere Versuche in Bälde bestätigen zu können.

Stuttgart, Februar 1877.

Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

118. Alex. Naumann: Ueber Zersetzung von geschmolzenem krystallisirtem Kalialaun bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren.

(Eingegangen am 12. März.)

Die nachbeschriebenen Versuche nebst den einschlägigen Analysen ergeben, dass krystallisirter Kalialaun in einem verschlossenen Gefässe bei 100° nach dem Schmelzen sich allmählich dissociirt, indem er zunächst nach und nach Krystallwasser abgiebt unter Ausscheidung der wahrscheinlich wasserfreien Verbindung in fester Form, wie bereits vor einigen Jahren gelegentlich mitgetheilt wurde [1]), und dass sodann in dem flüssigen Theil unter Einwirkung des frei gewordenen Wassers sich auch eine basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser abscheidet, entsprechend den über Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100° bereits mitgetheilten Untersuchungsergebnissen [2]).

Erhitzt man frisch umkrystallisirten lufttrockenen Kalialaun in einem zugeschmolzenen Glasrohr im siedend heissen Wasserbad, so schmilzt er zunächst zu einer klaren Flüssigkeit. Meist erst nach einigen Stunden lässt sich dann der Beginn einer Trübung beobachten, die mit der Zeit zunimmt und die Absetzung eines dem Anscheine nach amorphen Körpers im Gefolge hat. Nach mehreren Tagen ist die über letzterem stehende Flüssigkeit allmählich wieder klar geworden und lassen sich auf dem Absatz und an der Glaswand auch kleine Krystallblättchen erkennen.

---

gebildete Bromwasserstoff durch Fällen mit Silbernitrat bestimmt. Es wurden 8.19 Gr. Ag Br = 3.47 Gr., d. h. die Hälfte des angewandten Broms erhalten. Es geht wohl daraus hervor, dass das Brom nur substituirend, nicht aber addirend, eingewirkt hat. C. H.

[1]) Alex. Naumann, Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg 1872, S. 48; Jahresber. für Chemie f. 1872, 241.

[2]) Diese Berichte VIII, 1630; Jahresber. für Chemie f. 1875, 18.

Mengt man dem frisch umkrystallisirten Alaun ein Körnchen entwässerten Alaun bei, so wird letzterer beim Schmelzen des ersteren nicht aufgelöst, sondern verursacht eine raschere Trübung. Diese raschere Ausscheidung erfolgt auch, wenn man Alaun anwendet, welcher längere Zeit und besonders in Pulverform der Luft ausgesetzt war. Es entsteht dann von Anfang ab eine etwas trübe Lösung mit geringem Bodensatz.

Lässt man durch vorsichtiges Umkehren des Glasrohrs die Flüssigkeit von dem Absatz ablaufen, so erstarrt der Ablauf beim Erkalten zu einer häufig zunächst durchscheinenden Masse, die dann mit der Zeit oder bei starken Erschütterungen des Rohrs, wie beim Durchbrechen desselben zwischen Absatz und Ablauf, in eine grösstentheils opake weisse Masse übergeht, unter Wärmeentbindung und Volumänderung, so dass dadurch das Rohr der Länge nach zersplittert werden kann. — Auch der beim Ablaufen der Flüssigkeit von dieser immerhin durchtränkt gebliebene Absatz erwärmt sich bei solchen Anlässen, nimmt ein mehr weiss-trockenes Ansehen an und wird sehr hart.

Zum Erweis der hierbei anfänglich stattfindenden Abspaltung von Wasser unter Scheidung in einen wasserreicheren flüssigen und einen wasserärmeren festen Theil wurden 10 Gr. Alaun im zugeschmolzenen Rohr nur 30 Stunden auf 100^{0} erhitzt. Die über dem gebildeten Absatz stehende Flüssigkeit war noch schwach getrübt und fand sich nach dem Umkehren des Rohrs über Nacht zu einer opaken weissen Masse erstarrt, welche von durchscheinenden Streifen durchzogen war. Beim Durchschneiden des Rohrs zwischen Ablauf und Absatz wurde keine weitere Aenderung bemerkt. Nach späteren Wägungen betrug der Absatz 4.517 Gr. oder 45.17 pCt. und der Ablauf 5.483 Gr. oder 54.83 pCt. des angewandten Alauns. Beim Liegen an der Luft nahm nun das Rohrstück mit Ablauf an Gewicht ab und das Rohrstück mit Absatz an Gewicht zu, wie die nachstehenden, aus den häufigeren Wägungen beispielsweise herausgegriffenen Zahlen veranschaulichen:

	Gewichtsabnahme des Ablaufs.	Gewichtszunahme des Absatzes.
Nach 6 Tagen	2.55 pCt.	0.55 pCt.
- 20 -	6.86 -	1.68 -
- 48 -	9.47 -	2.94 -

Diese Gewichtsänderungen an der Luft können wesentlich nur einerseits durch Abgabe und andererseits durch Aufnahme von Wasser verursacht sein. Die geringere Zunahme des Absatzes im Vergleich mit der Abnahme des Ablaufs erklärt sich durch die bekannte Langsamkeit, mit welcher entwässerter Alaun das abgegebene Wasser wieder aufnimmt.

Die Abspaltung von Wasser wird auch durch den Umstand bestätigt, dass sich in dem Ablauf, welcher in dem Rohrstück längere Zeit der Luft ausgesetzt war, zum Theil vollkommen ausgebildete Alaunkrystalle in einer Höhlung fanden. In dem Absatz und auch in unmittelbar nach dem Schmelzen wieder erstarrtem Alaun konnten solche nicht beobachtet werden. Die Entstehung derselben ist auf das Vorhandensein von überschüssigem Wasser und die allmähliche Verdunstung dieses Lösungswassers zurückzuführen.

Die weiteren Vorgänge bei dieser Dissociation des Alauns und die nähere Zusammensetzung von Absatz und Ablauf wurden in folgender Weise ermittelt. Von frisch umkrystallisirtem lufttrockenen Kalialaun wurden 15 Gr. in ein Glasrohr eingeschmolzen und letzteres in siedend heisses Wasser gebracht. Der Alaun schmolz zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit ohne Bodensatz; nach 3 Stunden zeigte sich eine deutliche Trübung; nach 5 Stunden war die Flüssigkeit undurchsichtig und sah gallertartig aus, in Folge der Ausscheidung eines anscheinend amorphen Körpers; nach 23 Stunden hatte sich bis zu $\frac{2}{3}$ des ganzen Volums ein Absatz gebildet und die überstehende Flüssigkeit war noch getrübt; nach 2 Tagen war der Absatz auf $\frac{1}{3}$ des ganzen Volums zusammengesunken; nach 4 Tagen war die Flüssigkeit klar, auf dem Absatz und an der Glaswand hatten sich auch Krystallblättchen ausgeschieden; bei weiterem achttägigen Erhitzen zeigte sich keine bemerkenswerthe Veränderung.

Das Glasrohr wurde nun aus dem Wasserbad genommen und umgedreht, um die Flüssigkeit möglichst vom Absatz ablaufen zu lassen. Nachdem der Ablauf zu einer weissen Masse erstarrt war, wurde zwischen dieser und dem Absatz das Glasrohr durchschnitten. Der Absatz wurde in dem Rohrstück mit Wasser übergossen, damit der Alaun sein Krystallwasser wieder vollständig aufnehme. Durch nachherige Verdunstung an der Luft war das Gewicht des Absatzes nebst Rohrstück nach 4 Monaten constant geworden und zeigte auch während weiterer 4 Jahre nur solche Schwankungen, die sich auf den wechselnden Feuchtigkeitsgrad der Luft zurückführen liessen. In dem Rohrstück mit Absatz befanden sich dann 8.5 Gr. Substanz bei 15 Gr. ursprünglich angewandten Alauns.

Diese aus dem Absatz durch Wiederaufnahme von Wasser entstandene Substanz wurde analysirt. Zunächst blieben 6 pCt. bei mehrtägigem Behandeln mit kaltem Wasser ungelöst. Dieser in Wasser unlösliche Körper, welcher selbst in erwärmter starker Salzsäure sich nur sehr langsam, dagegen in Natronlauge sich leicht löst, darf als die basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser angesprochen werden, welche sich nach meiner früheren oben angeführten Untersuchung aus wässerigen Alaunlösungen beim Erhitzen allmählich absetzt. Die in Wasser gelösten 94 pCt. der Substanz enthielten in 100 Theilen:

	SO_3	Al_2O_3	K_2O
Gelöste Substanz . . .	33.82 pCt.	10.9 pCt.	9.6 pCt.
Krystallisirter Alaun . .	33.7 -	10.8 -	9.9 -

Sonach zeigt der Absatz, nach Wiederaufnahme des abgegebenen Wassers und abgesehen von den 6 pCt. der in Wasser unlöslichen basischen Verbindung, die Zusammensetzung des krystallisirten Alauns.

Die sonach auch für den Ablauf, nach Abgabe des überschüssigen Wassers, zu erwartende gleiche Zusammensetzung ergab sich ebenfalls bei der Analyse. Das Rohr mit Ablauf war gleichfalls 4 Jahre lang lose verstopft aufbewahrt worden. Der gepulverte Ablauf zeigte vor der Analyse an der Luft in mehreren Tagen keine bemerkenswerthen Gewichtsschwankungen. Er gab nur 0.06 pCt. in Wasser unlöslicher Substanz, welche geringe Beimengung der oben erwähnten Ausscheidung von Krystallblättchen an der Glaswand zuzuschreiben ist. Im Uebrigen enthielt er:

	SO_3	Al_2O_3	K_2O
Gelöster Ablauf . .	33.3 pCt.	10.5 pCt.	$>$ 8.5 pCt. [1]).
Krystallisirter Alaun .	33.7 -	10.8 -	9.9 -

Sonach finden die Einzelergebnisse der angestellten Untersuchungen ihren entsprechenden Ausdruck in dem vorangestellten Haupt-Ergebniss.

Die Menge der secundär entstehenden, in Wasser unlöslichen basischen Verbindung hängt von der Dauer des Erhitzens ab. Während dieselbe in dem vorbeschriebenen Versuche nach zwölftägigem Erhitzen 6 pCt. des Absatzes und gegen 3 pCt. des gesammten angewandten Alauns ausmachte, betrug sie bei dem weiter oben beschriebenen Versuche, nach nur 30stündigem Erhitzen, etwa 0.8 pCt. des ursprünglichen Absatzes und etwa 0.36 pCt. des angewandten Alauns.

Die Zersetzung des Alauns in geschlossenen Gefässen findet in geringem Maasse auch schon bei 78° statt, bei welcher Temperatur der krystallisirte Kalialaun die feste Form noch beibehält, aber nicht bei 34°. In einem Glasröhrchen eingeschmolzener Alaun wurde 7 Stunden lang in siedendem Aether erwärmt; er schmolz hierauf in siedendem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit; es hatte somit bei 34° eine Zersetzung nicht stattgefunden. War er aber 7 Stunden lang in siedendem Alkohol erhitzt worden, so zeigte sich bei der nachherigen Schmelzung in siedendem Wasser eine starke Trübung, als Folge einer bei 78° allmählich stattfindenden theilweisen Zersetzung des festen krystallisirten Kalialauns.

Giessen, 9. März 1877.

[1]) Minimalgrenze in Folge eines zufälligen Verlustes.

119. Karl Zulkowsky: Ueber die Bestandtheile des Corallins.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. März.)

Der nach der Methode von Kolbe und Schmitt dargestellte Farbstoff, welcher im Handel den Namen Corallin führt, war bis jetzt ziemlich häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen, welche jedoch bekanntermaassen noch zu keinem definitiven Abschluss geführt haben.

Schon vor etwa 7 Jahren war ich in derselben Richtung thätig, allein ich fand mich veranlasst, diese Arbeiten einzustellen; einerseits weil mich deren Resultate nicht befriedigten, andererseits weil aus mehreren nacheinander erschienenen Publikationen zu ersehen war, dass sich mehrere bewährte Chemiker desselben Gegenstandes bemächtigt hatten.

Erst die in jüngster Zeit von den Herren Emil und Otto Fischer mitgetheilten Ansichten über die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure[1]) und die von den Herren C. Liebermann und F. Schwarzer gemachte Entdeckung, dass Rosolsäure aus Salicylaldehyd und Phenol gebildet werden kann[2]), veranlassten mich zur Wiederaufnahme dieser Arbeit.

Gräbe und Caro schlugen bekanntlich zur Reinigung der aus Fuchsin dargestellten Rosolsäure eine Methode vor[3]), welche ich auch bei Corallin zu benutzen gedachte. Nach deren Vorschrift wird Rosolsäure in Aetznatron gelöst und diese Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Hierbei werden alle harzartigen Beimengungen etc. abgeschieden und in der Flüssigkeit lässt sich durch Zusatz einer Mineralsäure und nachheriges gelindes Erwärmen die Rosolsäure im Zustande grosser Reinheit abscheiden. Durch Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens soll man schliesslich ein völlig reines Präparat erhalten.

Bei der Behandlung des Corallins in der eben geschilderten Weise schied sich eine so bedeutende Menge eines harzartigen Körpers ab, dass sich schwer begreifen lässt, wie derselbe bisher übersehen werden konnte. Die Menge betrug im Durchschnitt 50 pCt. des Rohcorallins. Aus der von dem Harze abgetrennten Flüssigkeit wurde Rosolsäure in harten, klingenden Krusten erhalten, welche wohl krystallinische

---

[1]) E. Fischer u. O. Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins, diese Berichte, IX. Jahrg., p. 891. Siehe auch meine Abhandlung: Bemerkungen zur Rosanilin- und Rosolsäure-Frage in diesen Berichten, IX. Jahrg., p. 1073.

[2]) C. Liebermann u. F. Schwarzer: Zur Kenntniss der Rosolsäure, diese Berichte, IX. Jahrg., p. 800.

[3]) C. Graebe u. H. Caro: Annalen d. Chem. und Pharm. 1875, CLXXIX, p. 184.

Textur zeigten, allein selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens nicht völlig rein dargestellt werden konnten.

Die weingeistige Lösung der gereinigten Produkte gab mit Natriumbisulfit noch immer eine dunkle Färbung, auch war es mir nicht möglich, das Präparat zum Krystallisiren zu bringen. Erst durch weitere Reinigung desselben mit Magnesia nach der Methode von H. Fresenius gelang die Krystallisation mit Leichtigkeit.

Mich interessirte vor Allem der harzartige Rückstand, welcher bei der Behandlung mit schwefliger Säure erhalten wird. Derselbe schmilzt in kochendem Wasser und wird beim Erkalten hart und spröde, besitzt eine blassrothe, an Stocklack erinnernde Farbe ohne jeglichen Metallglanz. Aetzende Alkalien lösen ihn mit rother Farbe auf; setzt man nunmehr Ferridcyankalium hinzu, so entsteht eine dermassen tiefrothe Färbung, dass eine unglaublich grosse Verdünnung nöthig erscheint, um zu einer durchsichtigen Flüssigkeit zu gelangen.

Schon Kolbe und Schmitt gewahrten, dass die alkalische Lösung des Corallins durch Ferridcyankalium dunkler gefärbt werde, und H. Fresenius führt als Kriterium der Reinheit der aus Corallin abgeschiedenen Rosolsäure das Nichteintreten dieser Farbenwandlung an. Caro und Wanklyn schreiben diese Erscheinung der Gegenwart von Leukorosolsäure zu.

Da die Wirkung des Ferridcyankaliums offenbar in der Uebertragung von Sauerstoff besteht, so glaubte ich nunmehr Leukorosolsäure unter Händen zu haben. Dass dieser Vorgang auf einer Oxydation beruht, geht aus der Umwandlung des Ferridcyankaliums in Ferrocyankalium hervor, welches sich chemisch nachweisen lässt, ferner aus der Thatsache, dass auch andere oxydirende Körper, wie z. B. Quecksilberoxyd, in der Wärme diese Wirkung äussern. Ich versuchte nunmehr das für Leukorosolsäure gehaltene Harz in Rosolsäure überzuführen, indem die alkalische Lösung desselben so lange mit Ferridcyankalium versetzt wurde, bis eine kleine Probe keine weitere Verdunklung zeigte. Aus der oxydirten Lösung schied Salzsäure grosse Mengen eines dunkelrothen Niederschlages ab, welcher durch Waschen gereinigt, keinen Metallglanz zeigte. Die weingeistige Lösung ist weniger gefärbt als die der Rosolsäure, und die alkalische besitzt eine violetrothe Farbe, gerade so wie eine Fuchsinlösung. Durch Trocknen dieses Niederschlages erhält man eine compacte, wie Rothholzextract aussehende Masse. Durch die Farbe der alkalischen Lösungen unterscheidet sich das Oxydationsprodukt des Corallinbestandtheils sehr deutlich von Rosolsäure, welche mit alkalischen Flüssigkeiten carminrothe Lösungen giebt.

So lange die Natur des im Corallin in grosser Menge vorkommenden, harzartigen Körpers nicht bekannt ist, möchte ich denselben einstweilen als Pseudorosolsäure bezeichnen.

Wenn man Corallin dem von H. Fresenius angegebenen Reinigungsverfahren unterwirft[1]), nämlich mit Wasser unter Zusatz von Magnesia auskocht, so bleibt schliesslich ein dunkelroth gefärbter Magnesiarückstand zurück, aus welchem Salzsäure einen harzartigen, keinen Metallglanz besitzenden Körper abscheidet, der alle früher geschilderten Eigenschaften der Pseudorosolsäure besitzt und als solche erkannt wird.

Ein anderer, kleinerer Theil derselben ist in den Auskochungen enthalten, ein Beweis, dass deren Magnesiumverbindung schwerer löslich ist als jene der Rosolsäure. Wird Letztere durch Salmiakpulver herausgefällt, so gelangt nur sehr wenig Pseudorosolsäure in den Niederschlag; die Hauptmenge ist im Filtrat enthalten. Fasst man das Gesagte in einem Endurtheil zusammen, so gelangt man zu folgenden Schlüssen.

1) Das nach Kolbe und Schmitt dargestellte Corallin ist der Hauptsache nach ein Gemenge zweier Substanzen, von denen die eine ein krystallisirbarer, metallglänzender, unter dem Namen Rosolsäure bekannter Körper ist.

2) Der zweite Gemengtheil stellt eine blassrothe, harzartige Masse dar, welche vorläufig als Pseudorosolsäure bezeichnet werden mag, und welche durch Oxydation in einen dunkelrothen Körper umgewandelt wird.

3) Die Pseudorosolsäure oder das Oxydationsprodukt derselben ist allem Anscheine nach identisch mit jener Substanz, welche kürzlich die Herren Liebermann und Schwarzer aus Salicylaldehyd erhalten haben.[2])

Genannte Chemiker erhielten beim Zusammenmischen von Salicylaldehyd und Schwefelsäure eine rothe, keinen Metallglanz habende, der Rosolsäure ähnliche Substanz, die sich von der Letzteren auch durch die violetrothe Farbe der alkalischen Lösungen und die geringere Löslichkeit des Magnesiumsalzes unterschied. Wurde aber obigem Gemische Phenol in einem gewissen Verhältnisse zugesetzt, so resultirte eine metallglänzende Verbindung mit allen Eigenschaften, welche der Rosolsäure zukommen.

Um über die Natur der Pseudorosolsäure weitere Aufschlüsse zu erlangen, gedenke ich das Verhalten derselben zu Ammoniak und Anilin bei höherer Temperatur zu prüfen, da bekanntlich Corallin unter diesen Verhältnissen 2 andere Farbstoffe (rothes Corallin und Azulin) liefert, welche höchst wahrscheinlich auch keine chemische Individuen, sondern Gemische darstellen dürften.

---

[1]) Journal f. pract. Chemie V, p. 184 — 206.

[2]) Diese Berichte, XI. Jahrg., p. 800.

Von geringerem Interesse ist das Verhalten des Corallins beim Schmelzen mit Aetzkali; ich führe dieses nur deshalb an, weil H. Fresenius unter den hierbei entstehenden Reactionsprodukten eines derselben übersehen hat, nämlich die Paraoxybenzoësäure. Durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Schmelze mittelst Aether erhält man reichliche Mengen dieser Säure, welche ich an ihrer Elementarzusammensetzung, ihren Eigenschaften und Salzen erkannte.

Von grösserer Bedeutung ist dagegen die Thatsache, dass Rosolsäure, in absolutem Alkohol gelöst, durch eine alkoholische Lösung von Aetzkali quantitativ herausgefällt wird. Der hierbei entstehende Niederschlag ist dunkelvioletroth gefärbt, die darüberstehende Flüssigkeit besitzt eine kaum wahrnehmbare Färbung.

Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, salzartige Verbindungen der Rosolsäure von constanter Zusammensetzung zu erhalten, was die chemische Untersuchung derselben nicht wenig erschwerte. Ich verspreche mir von obiger Reaction die Möglichkeit zu einer Kaliumverbindung von constanter Zusammensetzung zu gelangen, welche sodann den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Metallverbindungen bilden dürfte. Vielleicht lässt sich dieselbe auch für die Reindarstellung der Rosolsäure verwerthen.

Nachdem nunmehr festgestellt erscheint, dass bei der Bildung des Corallins nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren nicht ein, sondern zwei Körper in nahezu gleichen Mengen gebildet werden, von denen die chemische Zusammensetzung des einen noch völlig unbekannt ist, so kann von einer Deutung dieses Processes vorläufig noch keine Rede sein.

Brünn, Laboratorium der Lehrkanzel für chem. Technologie an der k. k. techn. Hochschule.

---

120. L. Pfaundler: Ueber die Temperatur der Dämpfe aus siedenden Salzlösungen.

(Eingangen am 27. Febr.)

Wenn ich auf dieses schon vielfach behandelte Thema zurückkomme, so geschieht es, weil, wie mir scheint, die Ansichten der Fachmänner über dasselbe noch immer nicht ganz geklärt sind. Ich schliesse dies unter Anderem aus den Mittheilungen von Friedr. C. G. Müller in dieser Zeitschrift [1]), mit welchen ich mich in mehreren Punkten nicht einverstanden erklären kann.

Bevor ich auf den Kern der Frage eingehe, will ich kurz einige damit im Zusammenhange stehende, von F. C. G. Müller

[1]) Diese Ber. IX, S. 1629 und X, S. 7.

berührte Punkte besprechen. Derselbe erwähnt zunächst die bekannte, mehrfach beobachtete Thatsache, dass Salzlösungen durch Einleiten gesättigten Dampfes von 100° C. über 100° bis nahe zum Siedepunkte erhitzt werden können. Ich betrachte diese Erscheinung durch die von Kirchhof gezogenen Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie [1]) im Wesentlichen für vollkommen erklärt. Die entstandene Wärmemenge ist das Aequivalent für die verlorene Spannkraft. Ich bemerke nebenbei, dass ich mich vor mehreren Jahren durch Versuche, die ich nicht publicirt habe, überzeugen konnte, dass auch solche Salzlösungen, welche bei 100° mit Wasser von 100° gemischt Wärme absorbiren, beim Einleiten von Dampf höher erhitzt werden.

Die im Weiteren von F. C. G. Müller entwickelte Ansicht, dass der aus der siedenden Salzlösung aufsteigende Dampf von Anfang an nur 100° besitze, ferner die Ansicht, dass dieser Dampf sich der Salzlösung gegenüber wie von aussen zugeführter Wasserdampf verhalte, scheint mir nicht haltbar, die erstere würde allen bisherigen Erfahrungen über das Temperaturgleichgewicht der Körper widersprechen; gegen die letztere ist einzuwenden, dass der Dampf siedender Salzlösungen ein überhitzter ist, während der von Aussen zugeführte gesättigt ist, worüber später noch Näheres folgen wird. Am allerwenigsten dürfte die Annahme haltbar sein dass die Temperatur des unter normalen Druck gebildeten Wasserdampfes unbekannt sei und nothwendig unter 100°, ja wahrscheinlich unter 95° liege.

Nach diesen Vorbemerkungen gehe ich zur Mittheilung meiner eigenen Ansichten über die Temperatur der Dämpfe siedender Salzlösungen. Ich habe die Grundzüge derselben am 23. September 1875 in der physikalischen Section der Prager Naturforscherversammlung vorgetragen; da sich aber hiervon im Tagblatt dieser Versammlung S. 208 nur ein ganz kurzer Auszug findet, so will ich sie hier veröffentlichen.

1) Der Begriff „gesättigter Dampf" ist, je nachdem man ihn definirt, ein absoluter oder nur ein relativer.

Definirt man gesättigten Dampf als jenen, welcher für seine Temperatur das Maximum der Spannkraft besitzt, oder, was dasselbe sagen will, jenen Dampf, der die Temperatur besitzt, für welche die vorhandene Spannkraft die höchstmögliche ist, so ist diese Definition unzweideutig, denn es kann nur ein bestimmter Dampfzustand darunter gemeint sein.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. 103, S. 612. (Siehe auch J. Mautier's Abhandlung über die Auflösungswärme der Salze; Chem. Centralbl. 1873, S. 344.)

Geht man aber auf die Bedeutung des Wortes „gesättigt" zurück so kann man auch definiren: „Gesättigter Dampf ist jener, der aus der Flüssigkeit, aus welcher er entstanden Nichts mehr aufzunehmen vermag." Für Dampf, der aus reinem Wasser entstanden, fallen beide Definitionen zusammen. Gegenüber einer Salzlösung aber wird die zweite Definition zu einer relativen. Denn derselbe Dampf, der für eine concentrirte Salzlösung gesättigt ist, ist bei derselben Temperatur für eine verdünnte Lösung des kalten Salzes und noch mehr für reines Wasser überhitzt. Es giebt bei derselben Temperatur im Allgemeinen für jede Salzlösnng einen anderen gesättigten Dampf mit anderer Spannung. Bei 760 Mm. entwickelter Dampf von 100° ist daher einer Salzlösung gegenüber übersättigt und giebt an dieselbe Wasser ab, indem er sich in relativ gesättigten Dampf verwandelt. Nicht so ein aus der siedenden Salzlösung entwickter Dampf, derselbe ist relativ gesättigt, kann also an dieselbe Lösung kein Wasser abgeben.

Dieser Sachverhalt ist sicher für die meisten Physiker und Chemiker nichts Neues, er ist, wenn auch mit anderen Worten im Wesentlichen in der Darstellung enthalten, welche z. B. Wüllner in seinem Lehrbuche im Kapitel von der Spannkraft der Salzlösungen gegeben. Neu ist meines Wissens nur mein Vorschlag, die erwähnte Verschiedenheit durch die Bezeichnungen absolut gesättigt und relativ gesättigt auseinander zu halten. Da es kein Salz giebt, welches den Siedepunkt erniedrigt, so ist jeder relativ gesättigte Dampf zugleich ein absolut überhitzter und jeder absolut gesättigte Dampf ein relativ übersättigter.

2) Der Unterschied im Verhalten des Dampfes aus siedendem Wasser und desjenigen einer siedenden Salzlösung gegenüber abkühlenden Wänden lässt sich nun durch eine einfache Rechnung ersichtlich machen. Kommt 1 Grm. bei 100° absolut gesättigter Wasserdampf, wie er eben aus siedendem reinem Wasser aufsteigt, mit einem kältern Körper (Gefässwand, Thermometer) in Berührung, so entsteht daraus Wasser von 100° und erst, wenn mehr als 536.5 [1]) Wärmeeinheiten entzogen werden, könnte die Temperatur der Körper und des Dampfes unter 100° sinken. Es ist daher leicht begreiflich, dass durch einen einigermaassen ergiebigen Dampfstrom die Temperatur 100° eingehalten werden kann.

Nicht so beim relativ gesättigten (absolut überhitzten) Dampfe, wie er aus der Salzlösung aufsteigt. Trifft dieser einen kälteren Körper, so muss er beim geringsten Wärmeverlust an Temperatur verlieren und er kann überhaupt nur wenig Wärme abgeben ohne auf 100° herab zu sinken.

---

[1]) 536.5 ist die latente Wärme des Wasserdampfes bei 100°.

1 Grm. Wasserdampf von 108°, wie er z. B. aus gesättigter, siedender Kochsalzlösung entweicht, kann nur 8×0.48[1]) $= 3.84$ Wärmeeinheiten abgeben, um eben auf 100° zu sinken, und da ein so geringer Wärmeverlust schwer zu vermeiden ist, so ist es eben schwer Wände und Thermometer höher als auf 100° zu erhitzen.

Sorgt man durch die Umhüllung mit schlechten Wärmeleitern dafür, dass der Verlust unter dieser Grenze bleibt, so dauert es dennoch auffallend lange (oft mehrere Stunden) bis die Temperatur im oberen Dampfraume über 100° zu steigen beginnt. Auch dies ist leicht zu berechnen. Die Temperatur kann erst dann über 100° steigen, wenn das zuerst condensirte Wasser durch den überhitzten Dampf vollends aufgetrocknet ist. Man benöthigt aber zur Auftrocknung von 1 Grm. Wasser von 100° mindestens: $\frac{536.5}{8 \times 0.48} = 139.7$ Grm. auf 108° überhitzten Wasserdampfes. Ich sage mindestens, denn dabei wird angenommen, dass aller vorbeiströmende Dampf mit dem Wasser in Berührung komme. Da überdies die Wände (das Thermometer) über 100° erhitzt werden müssen, und die Verluste nicht ganz zu vermeiden sein werden, so erklärt sich die von Faraday, Rudberg, Regnault und Magnus beobachtete Thatsache, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen die Temperatur im oberen Dampfraume siedendender Salzlösungen nur gleich der des Siedepunktes reinen Wassers ist, und dass es ganz besonders sorgfältiger Vorkehrungen bedarf, um die Dampftemperatur der Siedetemperatur der Salzlösung zu nähern.

In der That führen diese Physiker die niedere Temperatur des Thermometers auf das sich condensirende Wasser zurück und Regnault[2]) macht darauf aufmerksam, dass unterhalb einer gewissen Zone, wo Wände und Thermometer trocken sind, die Temperatur höher ist, als oberhalb derselben.

Bis hierher wären wir also keiner theoretischen Schwierigkeit begegnet und herrscht wohl Uebereinstimmung unter den Physikern.

3) Nun kommt aber die Schwierigkeit, zu erklären, warum das Thermometer auch dann, wenn es gegen das vom Stiel herabrinnende Wasser geschützt wird, fast immer noch mit condensirtem Wasser sich bedeckt und warum es, wie es bei einigen Versuchen von Regnault und Magnus gelang, wenn es trocken erhalten wird, doch nie ganz die Temperatur der siedenden Lösung annimmt.

Regnault[3]) hält die Verdampfung an der vergrösserten Oberfläche der emporgeworfenen Flüssigkeitstropfen für die abkühlende Ursache. Allein wie soll der aus der Flüssigkeit eben entstandene

[1]) 0,48 ist die specifische Wärme des Wasserdampfes.
[2]) Poggend. Ann. Bd. XCIII, pag. 549.
[3]) Ebendaselbst pag. 550.

und dieser gegenüber relativ gesättigte Dampf aus den Tropfen derselben Flüssigkeit noch Wasser aufnehmen können? Das ist offenbar nicht möglich. Also kann auch auf diese Weise keine Abkühlung und weiterhin keine Condensation von reinem Wasser erfolgen. Es sollte eher umgekehrt das vorher feuchte Thermometer durch den überhitzten Dampfstrom langsam getrocknet werden.

Ich erlaube mir nun, die Grundzüge einer Hypothese zu entwickeln, welche vielleicht geeignet ist, diese und andere Eigenthümlichkeiten des schwach überhitzten Dampfes zu erklären.

Dampf von 108° besteht nicht aus lauter Molekülen von je 108°, sondern nur die Mitteltemperatur der Moleküle ist 108°. Die einzelnen Moleküle müssen in Folge der Stösse ihre Temperatur innerhalb gewisser Grenzen wechseln. Dampf von 108° enthält demnach wahrscheinlich eine beträchtliche Anzahl von Molekülen von 107° und 109°, etwas wenigere von 106° und 110°, noch wenigere von 105° und 111° u. s. f.

Die Abweichungen nach oben und unten folgen dem Wahrscheinlichkeitsgesetze, wie bei der Dissociation von Dämpfen. Es ist nun durchaus nicht einzusehen, warum die untere erreichbare Temperaturgrenze nicht unter 100° hinabreichen sollte. In die Sprache der dynamischen Gastheorie übersetzt, würde das bedeuten, dass durch günstige Zusammenstösse die lebendige Kraft einzelner Moleküle so sehr verringert werden kann, dass zwei oder mehrere solcher sich begegnenden Moleküle sich nicht mehr trennen, dass sie also nicht mehr ihren geradlinigen Weg als Molekül fortsetzen, sondern zu einer Wasserpartikel vereinigt bleiben. Im abgeschlossenen Dampfraume würde natürlich eine solche Wasserpartikel nach kürzerer oder längerer Zeit wiederum durch auffliegende heissere Moleküle zerschellt (zum Verdampfen gebracht) werden, und es würden in gleichen Zeiten gleich viele Wasserpartikel sich bilden, als wieder verdampft werden. Sollte sich aber im „Kampfe um's Dasein" für diese Wasserpartikeln eine Eigenschaft ergeben, welche ihrer Erhaltung oder ihrem Verbleiben günstiger ist, als denen der heisseren (rascher sich bewegenden) Dampfmoleküle, so könnte es zu einer dauernden Vermehrung (bis zu einer gewissen Grenze) kommen. Solche, der Erhaltung oder dem Verbleiben günstige Eigenschaften lassen sich aber auffinden.

Die Dampfmoleküle bewegen sich nach allen Richtungen, wenn auch vorherrschend in der des Dampfstromes, aber jedenfalls fliegt ein Theil immer wieder auf die nahe Flüssigkeitsoberfläche zurück. Hingegen die Wasserpartikeln folgen der mittleren Stromrichtung aus leicht zu verstehendem Grunde.

Während also aus der siedenden Lösung Moleküle mit der mittleren Temperatur derselben aufsteigen, kehren vorherrschend die heisseren theilweise zurück, die kältesten (in den Wasserpartikeln

enthaltenen) bleiben im Dampf. Das ist eine Quelle der Abkühlung, resp. der Vermehrung condensirten Wassers im Dampf.

Die Wände und die Oberfläche des Thermometers werden von Molekülen und Wasserpartikeln getroffen, allein während die (heisseren) Moleküle zurückprallen, adhäriren die kälteren Wasserpartikeln und werden auf der Oberfläche vorherrschend. Werden sie auch später durch den Stoss heisserer Moleküle getroffen und verdampft, so ist dies doch, wie leicht einzusehen, eine Quelle der Abkühlung.

Die in einer gewissen Zone oberhalb der Flüssigkeit entstehenden und sich sammelnden Wasserpartikelchen bilden gewissermassen eine dazwischen gelegte Schichte reinen Wassers, die von unten durch die anstossende Menge der heisseren Moleküle zum Verdampfen gebracht wird und nach oben Dampfmoleküle mit der Mitteltemperatur 100° entsendet. Da diese Wasserschichte nicht continuirlich, sondern durch viele Zwischenräume getrennt ist, so können zwar immer noch dazwischen hindurch heissere Moleküle durchfliegen, sie müssen aber um so seltener werden, je höher hinauf wir im Dampfraume steigen.

Die Annahme, dass im Dampf, welcher wenig überhitzt, also dem Condensationspunkte nahe ist, eine gewisse Menge Wasserpartikel vorhanden sei, ist vielleicht geeignet, auch einige andere Eigenschaften solchen Dampfes zu erklären, die sich als Abweichungen vom Gesetze Mariotte-Gay-Lussac, vom diathermanen Verhalten stärker überhitzter Dämpfe u. dergl. darstellen. Auch die von Regnault[1]) besprochenen Erscheinungen an Dämpfen, die mit Gasen gemengt stets die Neigung zeigen, unter Benetzung fester Körper unter den Sättigungsgrad zu sinken (überhitzte Dämpfe zu werden) bis ein Ueberschuss von Wasser zugegen ist, dürfte mit dem besprochenen Gegenstande im Zusammenhange stehen. Vielleicht ist es auch möglich, auf diesem Wege die Brücke zwischen flüssigem und gasförmigem Zustande in analoger Weise herzustellen, wie ich dies für den Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand jüngst versucht habe [2]).

Innsbruck, 25. Februar 1877.

„Nachschrift. Nachdem dieser Artikel abgesendet war, kam mir im darauf erschienenen dritten Hefte dieses Jahrgangs Hrn. Wüllner's Abhandlung zur Kenntniss, in welcher bereits die wichtigsten Bedenken gegen mehrere Ansichten von Friedr. C. G. Müller ausgesprochen sind. Ich constatire daher hier für diese Punkte meine volle Uebereinstimmung mit Hrn. Wüllner's Widerlegungen. Der Hauptinhalt meiner obigen Mittheilung ist von dieser Controverse unabhängig".

---

[1]) Poggend. Annal. XCIII, 564—566.

[2]) Ueber das Wesen des weichen oder halbflüssigen Aggregatzustandes, Sitz. b. der Wiener Akademie Bd. LXXII, Märzheft.

121. Leop. Loewenherz: Vorläufige Mittheilungen über thermometrische Fundamentalversuche.

Aus dem technischen Bureau der Kais. Normal-Eichungs-Kommission.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Herr F. C. G. Müller hat auf S. 1632 der vorjährigen Berichte die Vermuthung ausgesprochen, dass die wahre Temperatur des Wasserdampfes von 760 Mm. Druck weit geringer sei, als gewöhnlich angenommen wird. Er stützt diese Annahme auf die Affinität des Wassergases zum Glase und führt ausser einer Reihe von analogen Erscheinungen von Temperaturerhöhungen als Hauptbeweis an, dass das Quecksilbergefäss des Thermometers beim Herausnehmen aus einem Dampfraum beschlagen erscheine. Herr Müller hat in einer späteren Mittheilung auf S. 7 der diesjährigen Berichte die letztere Behauptung zurückgezogen. Hiermit scheint aber der erhobene Zweifel gegen die wahre Lage des Siedepunktes noch nicht ganz beseitigt zu sein, da mit Rücksicht auf die Analoga und die a. a. O. mit angezogene Temperatur des in Glasgefässen kochenden Wassers die erwähnten Bedenken im Grunde genommen sich gegen Nichts Anderes als die von Rudberg[1]) zuerst aufgestellte und seitdem allgemein angenommene Behauptung richten, dass nämlich Wasserdampf von 760 Mm. Druck in Gefässen von beliebigem Material stets ein und dieselbe Temperatur habe, während die Temperatur des kochenden Wassers mit dem Material des Gefässes variire.

Hr. Müller hat ferner schon mitgetheilt, dass er den Thermometergefässen Ueberzüge von Silber, von Siegellack und von Paraffin gegeben hat, ohne andere Temperaturangaben im Wasserdampf zu erhalten.

Gleich nach dem Bekanntwerden des ersten Aufsatzes des Hrn. Müller wurden ähnliche Versuche in unserem Laboratorium angestellt, wobei sich aber herausstellte, dass eine völlige Undurchlässigkeit von Silber- oder Lack-Ueberzügen gegen den Wasserdampf nicht zu erreichen war. Da deshalb wenigstens die unsererseits angestellten Versuche dieser Art nicht als entscheidend gelten können, so möchte es nicht überflüssig sein, über einen anderen leicht zu wiederholenden Versuch Mittheilung zu machen, durch den die Richtigkeit der Rudberg'schen Behauptung bis auf Weiteres auf's Neue bestätigt wird.

Ich will vorausschicken, dass bei den zahlreichen Siedepunktsbestimmungen von Thermometern, die im dienstlichen Interesse im Laboratorium der Normal-Eichungs-Kommission vorgenommen werden, ein Beschlagen des Quecksilbergefässes niemals beobachtet worden ist, wenn das ganze Thermometer in einer hinreichend weiten Rudberg-

[1]) Poggend. Ann. Bd. 40, S. 48 u. ff.

schen Sioderöhre[1]) — also in einem Dampfraum von der ganzen Länge des Thermometers, der selbst wieder ganz von einem Dampfmantel umgeben wird — gesotten worden ist. Das Thermometer beschlägt nur in einer zu engen Siederöhre, oder auch, wenn nur das Gefäss und ein Theil der Thermometerröhre in einem solchen doppelten Dampfmantel sich befindet, während der übrige Theil des Thermometers in einem einfachen Dampfraume steckt, z. B. von einem mit Dampf erfüllten Glasrohr umgeben ist. Besondere, in den letzten Wochen angestellte Versuche haben diese Thatsachen durchaus bestätigt. Die bei dem letzterwähnten Verfahren nothwendigerweise eintretende Temperaturverminderung ist übrigens direkt untersucht worden, sie beläuft sich unter gewissen Umständen bis auf 0.06°, ja sogar bis auf 0.1°.

Für die mitzutheilenden Versuche ist eine Rudberg'sche Röhre benutzt worden von 60 Cm. Länge, bei welcher der Durchmesser des inneren Dampfraumes 10 Cm. und die Dicke des äusseren Dampfmantels 5 Cm. beträgt, so dass der Durchmesser der ganzen Röhre 20 Cm. erreicht. In den Dampfraum wurde nun ein unten geschlossenes eisernes Rohr von 48 Cm. Länge und 34 Mm. Durchmesser gehängt, das bis oben hin mit Paraffin gefüllt war. Zwei, später drei Thermometer wurden dann abwechselnd zusammen in dieses Rohr, oder zusammen direkt in den Dampfraum gestellt, oder auch, es wurde nur eins in das Rohr, die andern in den Dampfraum und umgekehrt gebracht, die Angaben wurden fortdauernd mit einander verglichen. Hierbei waren absichtlich Thermometer mit sehr verschiedenartig geformten Quecksilbergefässen gewählt worden, um zugleich zu erkennen, ob etwa auch das verschiedene Verhältniss der Glasoberfläche des Thermometergefässes zur Quecksilbermenge einen Einfluss auf die Thermometerangaben ausübe. Das eine Thermometer war einem Hypsometer entnommen, es war in Fünfzigstel Centigrad getheilt und hatte ein grosses cylindrisches Gefäss von 4 Cm. Länge und einen Durchmesser von 1.3 bis 1.5 Cm. Von den Gefässen der beiden anderen, in Fünftel Grade getheilten Thermometer war das eine 1.4 Cm., das andere 1.7 Cm. lang, der Durchmesser bei beiden 0.65 Cm.

Mehrere in den mannigfachsten Variationen angeordneten Versuchsreihen, die an verschiedenen Tagen angestellt wurden, ergaben, bei Berücksichtigung des jedesmaligen Barometerstandes, eine innerhalb der Beobachtungsfehler — die sich kaum bis zu 0.02° erhoben — vollständige Uebereinstimmung der im Paraffinbad und der unmittelbar

[1]) Dieser Apparat wird vielfach Cavendish'sche Röhre genannt, aber mit Unrecht, da Cavendish zwar zuerst für Siedepunktsbestimmungen einen Dampfraum von der Länge des Thermometers anwandte, Rudberg aber der erste war, der sich eines doppelten Dampfmantels bediente, wobei selbst noch die Einrichtung seines Apparates mit der jetzt gebräuchlichen nicht ganz übereinstimmte.

im Wasserdampf gefundenen Angaben. Trotz der verschiedenen Affinität des Wassers zum gläsernen Thermometergefäss und eisernen Rohr ist also hiernach jedesmal dieselbe Erwärmung des Thermometers veranlasst, d. h. die Temperatur des Wasserdampfes durch das Material des Thermometergefässes nicht beeinflusst worden.

Eigenthümlicher Weise wurde ein scheinbar anderes Resultat erhalten, als das Eisenrohr mit Quecksilber gefüllt wurde, sämmtliche Thermometer machten im Quecksilber höhere Angaben als im direkten Dampf. Dass dies aber aus ganz anderen Ursachen, als verschiedener Affinität des Wassers, hervorgerufen sein musste, zeigte sich sofort, als das Eisenrohr durch einen Glascylinder ersetzt wurde. Auch in dem mit Quecksilber gefüllten Glase zeigten nämlich die Thermometer mehr an als im Dampf. Als Grund ergab sich schliesslich der Druck der über dem Thermometergefäss befindlichen Quecksilbersäule auf jenes. Da bei vielen physikalischen und chemischen Arbeiten die Temperaturen durch Thermometer bestimmt zu werden pflegen, die in Quecksilber tauchen, so mögen einige specielle Zahlen hier folgen. Wenn das Glas- oder Eisenrohr bis oben hin mit Quecksilber gefüllt war, wobei das Hypsothermometer, vom Fusse seines Gefässes aus gerechnet, in einer Quecksilbersäule von etwa 36 Cm., ein Thermometer von Ch. F. Geissler in einer solchen von 38 Cm., ein Thermometer von R. Fuess in einer von 40 Cm. steckte, dann zeigte das Hypsometer 0.06°, das Geissler'sche Thermometer 0.06°, das Fuess'sche endlich 0,04° zu viel an. Als dagegen der grössere Theil des Quecksilbers aus dem Rohre entfernt und durch eine 30 Cm. hohe Glycerinsäule ersetzt wurde, so dass die am Boden der Thermometergefässe wirksame Quecksilbersäule nur noch beziehentlich: 6 Cm., 8 Cm., 10 Cm. betrug, dann zeigten die drei Thermometer nur noch 0.01° bis 0.02 zu viel an. Wie man sieht, ist der Einfluss des Quecksilberdruckes nur gering, bei gewissen sehr genauen Arbeiten wird es jedoch nöthig sein, ihn nicht ganz zu vernachlässigen. Es wird dann wohl ausreichen, wenn für ein einziges Thermometer von einem bestimmten Fabrikanten und von bestimmter Form dieser Einfluss untersucht, und dann von den Angaben aller gleichartigen in Quecksilber gebrauchten Instrumente ein der betreffenden Säulenhöhe entsprechender Abzug gemacht wird.

Andere Versuche über den Einfluss von verschiedenartigem äusserem Druck auf das Thermometergefäss, die sich hieran anschlossen, mögen einer ausführlichen anderweitigen Veröffentlichung vorbehalten bleiben, ich will daraus nur hervorheben, dass selbst der mechanische Druck des kleingeschabten Eises unter Umständen die Bestimmungen der Eispunkte von Thermometern wesentlich verfälschen kann. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, ob solche Einwirkungen schon bei einer sorgfältigen, aber in üblicher Weise ausgeführten Einsenkung

in Eis auftreten, ob also etwa eine unmittelbare Berührung des Thermometergefässes mit Eis überhaupt zu vermeiden ist. Das letztere ist in der einfachsten Weise zu erreichen, wenn das Thermometer in ein enges, unten geschlossenes Metallrohr gesteckt wird, das ganz mit Glycerin oder Alkohol angefüllt ist, und dann erst dieses Rohr in Eis gesetzt wird.

Jetzt sollen die bisherigen Resultate von Versuchen angedeutet werden, die ich seit mehr als einem Jahre veranstaltet habe behufs Auffindung von Mitteln zur Aufhebung der Eispunktsdepressionen. Diese Versuche sind zwar bis jetzt noch zu keinem eigentlichen Abschluss gelangt, lassen aber doch die Aussicht auf einen solchen baldigen Abschluss als ziemlich gerechtfertigt erscheinen.

Die so sehr störenden Veränderungen der Eispunkte von Thermometern sind bekanntlich, wie dies in neuerer Zeit noch Hr. Pernet[1]) in sehr treffender Weise auseinandergesetzt hat, eine Folge von vorher eingetretenen und nach und nach verschwindenden Depressionen der Eispunkte oder, was damit identisch ist, von Erweiterungen der Thermometerkugeln, die zum Theil von der hohen Anfertigungstemperatur der Kugeln, zum Theil von jeder vorangegangenen, noch so geringen Erwärmung herrühren können.

Es ist nun nöthig zu erwähnen, dass ich die eigentliche Ursache der Volumenvergröserungen vor Allem in der schlechten Leitungsfähigkeit des Glases für Wärme suchen zu müssen glaube, wonach also etwa anzunehmen sein möchte, dass die von aussen nach innen fortschreitende Erkaltung der vorher erwärmten Kugel gewissermassen schichtenweise vor sich gehe, wodurch Spannungen veranlasst werden, die durch fortdauernde Molekularbewegungen nach und nach wieder verschwinden.

Nachdem Erschütterungen der Thermometerkugeln, die mehrere Stunden lang in gleichmässiger Weise ausgeführt wurden, einen Einfluss auf das Verschwinden von Depressionen nicht ergeben hatten, nachdem auch durch mehrwöchentliche Aufbewahrung von Thermometern in Temperaturen unter 0⁰ unmittelbar zu verwerthende Resultate nicht erhalten worden waren, wurde zu dem nach obiger Anschauung nahe liegenden Mittel gegriffen, die erwärmten Thermometer möglichst langsam und gleichmässig abzukühlen. (Hr. Welsh scheint bereits im Jahre 1853, nach einer allerdings nicht ganz verständlichen Mittheilung Gieswald's[2]) — die Originalabhandlung von Welsh

---

[1]) Carl's Repertorium für Physik u. s. w. Bd. 12. Hr. Pernet hat es sich zur Aufgabe gestellt, den gesetzmässigen Verlauf der Eispunktsveränderungen aufzufinden.

[2]) Lehre von der Thermometrie, Bd. 71 von: Neuer Schauplatz der Künste und Handwerke, Weimar 1861, S. 28.

habe ich mir bis jetzt nicht verschaffen können — dasselbe Mittel gekannt und theilweise auch mit Erfolg angewandt zu haben.)

Thermometer, die 3—4 Jahre alt waren, bei denen deshalb die aus der Anfertigungstemperatur folgende Depression nur noch gering sein konnte, bei denen dagegen die aus einer Erwärmung auf 100° folgende Depression nahezu 0.4° betrug, wurden unmittelbar nach einer solchen Erwärmung langsam innerhalb 48 Stunden abgekühlt. Die ursprüngliche Lage des Eispunktes erwies sich dann als wieder erreicht bis auf mehrere Hunderttel Grad. Die Depression wäre, wie sich aus den späteren Versuchen folgern lässt, wahrscheinlich ganz verschwunden, wenn nicht die Abkühlung von 100° auf 75° zu schnell stattgefunden hätte. Später ist diese Abkühlung mit Hülfe eines Apparates ausgeführt worden, der auch aus einer Rudberg'schen Siederöhre besteht, deren Dampfraum aber mit einem Kondensator und in weitere Folge mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht wird. Durch Verminderung des Druckes kann hierin Wasser auch bei niederen Temperaturen als 100° zum Kochen gebracht werden und hierdurch in einem in den Dampfraum hineinragenden Bade eine gewünschte Temperatur beliebig lange Zeit konstant erhalten werden.

Die Versuche des langsamen Abkühlens werden fortgesetzt, und es sind Anstalten getroffen, dieselben, so weit thunlich, auch auf die aus der Anfertigung herstammende Depression auszudehnen, also die frisch geblasenen Kugeln unmittelbar in künstlicher Weise langsam erkalten zu lassen.

Ueberraschendere Erfolge sind aber endlich noch durch Zuhülfenahme eines anderen Mittels erhalten worden, das bis jetzt bereits an 13 Thermometern, (darunter 8 Normalthermometern) die von 4 verschiedenen Verfertigern herrühren, erprobt worden ist. Diese Thermometer haben nämlich während 48 bis 72 Stunden in Wasser gehangen, das ununterbrochen im Sieden erhalten wurde, und sind hernach während 48 Stunden langsam abgekühlt worden. Bei allen diesen Instrumenten hat hierauf der Eispunkt seine ursgrüngliche Lage wieder erreicht, oder sogar noch theilweise um 0.02 bis 0.03° überschritten; bei einem erst wenige Tage alten Thermometer war er um mehr als 0.3° in die Höhe gerückt. Auch bei zwei vorher in Paraffin auf 300° erwärmten Thermometern wurden ähnliche Resultate erhalten es müssen jedoch hier noch neue Untersuchungen eintreten, wegen eines eigenthümlichen Verhaltens der beiden Thermometer unmittelbar nach Herausnahme aus dem Paraffin. Die Fortführung dieser Versuche ist vorläufig besonders nach zwei Gesichtspunkten hin in Aussicht genommen, es soll zuerst das Verhalten der Thermometer nach Wiederholung des zwei- oder dreitägigen Siedens untersucht werden, was für 6 Thermometer mit sehr zufriedenstellendem Erfolg bereits theilweise geschehen ist, ferner soll untersucht werden, ob der Eis-

punkt eines so behandelten, aber ganz neuen Thermometers im Laufe der Zeit noch weiter in die Höhe rückt.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass zur Aufhebung der durch geringe Erwärmungen (bis zu 50°) veranlassten Eispunktsdepressionen an Stelle des systematischen langsamen Abkühlens ein einfacheres Hülfsmittel sich als ausreichend erwiesen hat, das Thermometer ist nämlich nur in ein auf dieselbe Temperatur erwärmtes Gefäss mit Quecksilber zu bringen und kann mit diesem dann der gewöhnlichen Abkühlung durch die Luft ausgesetzt werden. Es wäre danach vielleicht empfehlenswerth, derartige Thermometer (genauere medicinische z. B.) von vorneherein stets mit einem kurzen eisernen oder gläsernen Rohrstück festzuverbinden, das mit Quecksilber gefüllt ist, und in das die Thermometerkugel taucht.

Ueber die weiteren Resultate dieser Arbeiten, insbesondere auch über die einiger noch nicht erwähnten Versuchsreihen werde ich seiner Zeit an dieser Stelle Näheres berichten.

Nahezu sämmtliche mitgetheilte Versuche sind von dem Assistenten, Hr. H. Wiebe mit grosser Sorgfalt und Umsicht ausgeführt worden, an den entscheidenden Ablesungen habe ich selbst theilgenommen.

Berlin, den 27. Februar 1877.

---

122. R. Nietzki: Ueber das Verhalten einiger Anilinderivate beim Durchleiten durch glühende Röhren.

(Eingegangen am 14. März.)

Die interessante Umwandlung welche das Diphenylamin nach Graebe's[1]) Untersuchung beim Durchleiten durch glühende Röhren erleidet, veranlasste mich, das Verhalten einiger anderer Anilinabkömminge in dieser Richtung zu studiren.

Den ersten Versuch machte ich mit dem Dimethylanilin, welches gegenwärtig in grosser Reinheit durch den Handel zu beziehen ist.

Wurde dasselbe dampfförmig durch ein schwach rothglühendes, mit Glasstücken gefülltes Verbrennungsrohr geleitet, so fand in diesem nur ein sehr geringer Kohlenabsatz statt, und in der Vorlage sammelten sich reichliche Mengen einer angenehm bittermandelähnlich riechenden Flüssigkeit. Gleichzeitig entwich viel, mit leuchtender Flamme brennendes Gas.

Das erhaltene Destillat, dessen Menge ca. 70 pCt. des angewandten Materials betragen mochte, wurde mit verdünnter Säure geschüttelt, wobei viel unverändertes Dimethylanilin in Lösung ging.

---

[1]) Diese Berichte V, S. 376.

Wurde das nicht basische Oel einer fractionirten Destillation unterworfen so ging unter 100° etwas Benzol über, bei weitem die grössere Menge destillirt zwischen 190 und 200° und schliesslich folgten geringe Mengen hoch siedender Produkte, deren Siedepunkt die Grenzen des Thermometers überstieg.

Nach wenigen Destillationen wurde eine constant zwischen 190 und 195° C. siedende Hauptfraction gewonnen.

Der angenehm bittermandelartige Geruch, sowie der Umstand, dass der Körper beim Kochen mit Kalilauge reichlich Ammoniak entwickelte, deutet auf ein Nitril.

Die Bildung von Benzoësäure, welche durch den Schmelzpunkt (120°) identificirt wurde, liess die Substanz dann auch mit voller Sicherheit als Benzonitril erkennen.

Das Auftreten von Benzonitril ist in diesem Falle durchaus nicht auffallend.

In den unter ähnlichen Umständen aus Anilin erhaltenen Produkten, wurde dasselbe schon von A. W. Hofmann beobachtet.

C. Graebe[1]) bemerkt ferner, dass er beim Durchleiten von dampfförmigem Diphenyl-Methylamin durch glühende Röhren neben Carbazol stets reichliche Mengen von Benzonitril erhalten habe, und dass er die Betheiligung der Methylgruppe bei dessen Bildung für wahrscheinlich halte.

In diesem Falle liess sich in den hochsiedenden Antheilen zwar auch durch die Salpeter-Schwefelsäurereaction Carbazol nachweisen, das Benzonitril bildete jedoch das Hauptprodukt.

Bei einem ohne grosse Vorsichtsmassregeln angestellten Versuch wurden 25 pCt. des ursprünglichen Materials an Benzonitril herausfractionirt und etwa ebensoviel unverändertes Dimethylanilin zurückgewonnen. Da die Ausbeute jedoch sehr von der richtigen Regulirung der Operation abhängt, glaube ich, dass sie sich bei einiger Uebung noch steigern lässt.

Ammoniak und Blausäure sind nebst Benzol stets Nebenprodukte der Reaktion.

Am einfachsten lässt sich der hier stattfindende Process nach dem Schema:

$$C_8H_{11}N = C_6H_5CN + CH_4 + 2H$$

auffassen.

Ob nun wirklich Methan und Wasserstoff entweicht, ist schwer auszumachen.

Eine Analyse der Gase versprach der complicirteren Nebenreactionen wegen kaum ein Resultat.

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 48.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass die Benzonitrilbildung ebenso beim Monomethylanilin stattfindet. Die Schwierigkeit, diesen Körper in grösserer Menge zu beschaffen, hat mich bis jetzt an der Anstellung eines Versuches verhindert. Ob sich diese Reaction noch weiter ausdehnen lässt, ob z. B. aus Aethylanilin das Nitril der Phenylessigsäure, aus methylirten Toluidinen die entsprechenden Toluinitrile entstehen, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Bis jetzt habe ich nur noch das Verhalten des leichter zu beschaffenden Acetanilids unter obigen Umständen studirt. Hier lag die Möglichkeit vor, dass unter Abspaltung von Wasser das Phenylacetonitril entstände. Eine ähnliche Reaction unter Wasseraustritt glaubt H. Brackebusch[1]) bei Einwirkung von Salzsäure auf Acetanilid beobachtet zu haben.

Loring Jackson[2]) zieht jedoch Brackebusch's Angabe in Zweifel.

Auch im vorliegenden Falle wurden nur Spuren eines nitrilartigriechenden Körpers erhalten. Meine Aufmerksamkeit wurde jedoch durch die Bildung einer schön krystallisirten Substanz in Anspruch genommen. Am reichlichsten wurde diese erhalten, wenn das Verbrennungsrohr zu heller Rothgluth erhitzt, und die Dämpfe des Acetanilids möglichst langsam durchgeleitet wurden.

Destillirt man das in der Vorlage condensirte Produkt, so geht zu Anfang Blausäure, Benzol und Anilin über, dann folgt zwischen 240 und 300° eine sofort krystallinisch erstarrende Fraction.

Neben unverändertem Acetanilid enthält diese einen Körper, der sich von jenem durch eine weit geringere Löslichkeit in Alkohol unterscheidet.

Durch Abwaschen mit kaltem, und Krystallisiren aus heissem Alkohol lässt er sich leicht davon trennen. Wiederholt umkrystallisirt stellt er lange, seideglänzende Nadeln dar, welche unlöslich in Wasser, sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 233° C. (uncorr.). Der Körper giebt, mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, Anilin und Kohlensäure. Beim Schmelzen mit Phosphorsäureanhydrid entwickelt er den Geruch von Phenylcyanat.

Er zeigt mithin alle Eigenschaften des Diphenylharnstoffs, dessen Schmelzpunkt nach Weith bei 235° C. liegt.

Die Analyse bestätigte denn auch die Zusammensetzung

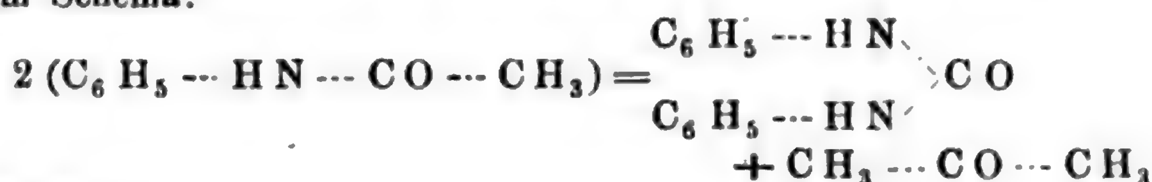
$$C_{13} H_{12} N_2 O.$$

[1]) Inaugural-Dissert. Göttingen 1873.

[2]) Diese Berichte. VIII, S. 1170.

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C	73.58	73.75	—
H	5.66	5.84	—
N	13.20	—	13.38
O	7.54	—	—
	100.		

Es wurden ca. 10 pCt. des angewandten Acetanilids an Diphenylharnstoff erhalten. Es liegt hier am nächsten den Process nach dem Schema:



$$2\,(C_6H_5 - HN - CO - CH_3) = \begin{matrix} C_6H_5 - HN \\ C_6H_5 - HN \end{matrix} \!\!> CO + CH_3 - CO - CH_3$$

aufzufassen.

Dass hier jedoch wirklich Aceton gebildet wird, möchte ich bezweifeln, wenigstens habe ich dasselbe niemals beobachten können. Wahrscheinlicher ist es mir, dass Aethan und Kohlenoxydgas entweichen. Letzteres ist wenigstens in den austretenden Gasen reichlich nachzuweisen.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

123. O. Wallach: Bemerkung über die Darstellung der Dichloressigsäure und ihres Aethers.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.
(Eingegangen am 5. März.)

In dem letzt erschienenen Heft der Berichte (S. 288) macht Hr. C. O. Cech in Gemeinschaft mit P. Schwebel eine Mittheilung, auf die ich mich genöthigt sehe, um Missverständnissen vorzubeugen, einige Worte zu erwidern.

Die Verfasser wollen genau nach meiner Vorschrift aus Chloral und Cyankalium Dichloressigsäureäther dargestellt haben und haben dabei eine schlechte Ausbeute erhalten — nämlich aus 100 Gr. Chloralhydrat 20 Gr. Aether: ein Resultat, welches nur auf das angewandte Material, nicht auf die angegebene Methode zurückzuführen ist. Im hiesigen Institut sind viele Kilo des Dichloressigäthers dargestellt worden und die Ausbeute war immer eine zwar nicht quantitative, aber doch sehr befriedigende. Noch heute liess ich aus 100 Gr. Chloralhydrat und 50 Gr. käuflichem, gut gepulvertem Cyankalium (Kal. cyan. pur. fus. aus der Marquart'schen Fabrik) den Aether darstellen. Es wurden siebenzig Gramm [1]) mit Wasserdämpfen destillirten Aethers

---

[1]) Eine Ausbeute, welche sich unzweifelhaft noch bedeutend steigern lässt.

gewonnen, während also Cech und Schwebel aus derselben Quantität nur zwanzig Gramm erhielten.

Schon in den Annalen (173. 293) habe ich ausdrücklich gesagt: „... dass die Ausbeute an Dichloressigäther der Reinheit des Cyankaliums proportional wächst [1]) und dass chemisch reines, aus Blausäure und alkoholischem Kali dargestelltes Cyankalium die fragliche Umsetzung in ausgezeichneter Weise zeigt". Cyankalium, welches z.B. einige Mengen freies Alkali enthält, kann natürlich keine gute Ausbeute an Dichloressigäther geben, weil ich gezeigt habe (l. c. 292), dass alkoholisches Kali schon in der Kälte den Aether augenblicklich verseift.

Die Herren Verfasser meinen ferner: „Da der Dichloressigsäureäthyläther, wenn er einige Stunden mit Cyankalium in Berührung bleibt, sich in eine braune, schmierige, Paracyan enthaltende Masse verwandelt, so ist es nothwendig, den Aether sogleich nach beendeter Reaction in Wasser zu giessen, jedoch auch vom Wasser baldmöglichst zu trennen, da er sich bei längerer Berührung mit demselben theilweise löst."

Dass Dichloressigsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur sich in eine braune, schmierige, Paracyan enthaltende Masse verwandeln könne, ist an sich nicht gut denkbar und um so weniger glaublich, als Amato [2]) als Zersetzungsprodukte des Aethers mit CNK wohl characterisirte andere Produkte erhalten hat. Bekannt ist es indess, dass alkoholische Lösungen von Blausäure und Cyankalium sich unter Umständen schnell unter den von Cech und Schwebel beobachteten Erscheinungen zersetzen und diese Zersetzungsprodukte können dann den gebildeten Aether verunreinigen. Ich habe das unter den in Rede stehenden Bedingungen (namentlich, wenn ein zu grosser Ueberschuss von Cyankalium zur Reaction in Verwendung gekommen war) auch häufig beobachtet. Es ist ja aber natürlich, dass man zweckmässiger Weise nach dem Verlauf der Reaction zwischen Cyankalium und Chloral mit der Verarbeitung des Reactionsprodukts nicht warten wird, bis jene unerquicklichen Verhältnisse eingetreten sind. Sollte eine unvermeidliche Verzögerung dieselbe aber dennoch zufällig herbeigeführt haben, so ist es nur nöthig, das ganze dunkelbraun gefärbte Produkt in starkem Wasserdampfstrom der Destillation zu unterwerfen. Es geht dann der Aether mit überschüssigem Alkohol vollständig wasserhell in die Vorlage über und kann durch Zusatz von Wasser leicht aus der übergegangenen Flüssigkeit abgeschieden werden.

[1]) Da die Ausbeute an Aether selbstverständlich so stark abhängig von der Qualität des angewandten Cyankaliums ist, so habe ich jene in meinen früheren Mittheilungen nie nach Procent anzugeben mir erlaubt, sondern mich damit begnügt, die Methode als eine brauchbare und ergiebige zu empfehlen.

[2]) Ann. d. Chem. Ph. 162. 389; diese Ber. V, 290, VII, 81.

Eine theilweise Zerstörung des Aethers kann in diesem Fall nur befürchtet werden, wenn in Folge der Anwendung sehr schlechten Cyankaliums oder eines unnöthigen Ueberschusses von letzterem die Flüssigkeit sehr stark alkalisch wird. Aber selbst dieser Schädlichkeit lässt sich steuern, wenn man die Flüssigkeit vor der Destillation mit Wasser annähernd neutralisirt. Dass nun Wasser den Aether bei längerer (d. h. Tage und Wochen langer) Berührung merklich zersetzt, ist richtig; dass indess kaltes Wasser den Aether so erheblich lösen soll, dass man ihn möglichst schnell davon trennen muss, kann ich durch meine Beobachtungen nicht bestätigen. Im Gegentheil wird der Aether, wie ich früher schon angegeben habe, besonders vortheilhaft (wenn auch vielleicht mit geringem Verlust) durch Destillation mit Wasser gereinigt.

Was nun endlich die Darstellung der freien Dichloressigsäure aus ihrem Aether betrifft, so möchte ich gegenüber der von Cech und Schwebel gemachten Mittheilung bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass ich vor einiger Zeit (IX, 1212) in Gemeinschaft mit F. Oppenheim eine Methode zur Darstellung dieser Verbindung mitgetheilt habe, welche sehr zufriedenstellende Resultate giebt. Wir erhielten u. a. aus 29 Gr. dichloressigsaurem Kalium 21 Gr. wasserfreie Dichloressigsäure, so dass also diese Methode vor den bis jetzt bekannten den Vorzug verdienen dürfte.

---

124. H. Hübner und K. Buchka: Ueber Phenoxylsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 17. März.)

Im Jahrgang 1876, S. 680 der Nachrichten von der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, haben wir eine Untersuchung über eine Säure aus Cyanbenzoyl veröffentlicht. Mit einer Mittheilung über diese von uns Phenoxylsäure genannte Verbindung in diesen Berichten haben wir gezögert, um über dieselbe nach ihrer vollständigen Untersuchung, im Zusammenhang berichten zu können. Da aber der eine von uns durch eine Verwundung der Hand am Arbeiten verhindert ist und wir kürzlich von befreundeter Seite hörten, dass auch andere Chemiker dieser Säure auf der Spur sind, theilen wir unsere bereits weiter vorgeschrittene Arbeit kurz hier mit.

Das zuerst von Wöhler und Liebig dargestellte Benzoylcyanid C_6H_5COCN zerfällt, wie diese Forscher nachwiesen, bei der Behandlung mit Wasser oder leichter bei Erwärmung mit wässrigen Lösungen von Alkalien oder Säuren in Benzoësäure und Cyanwasserstoff, oder Alkalibenzoat und Cyanmetall.

Strecker wiederholte diese Versuche um zu prüfen, ob neben der angeführten Umsetzung:

$$C_6H_5COCN + 2KOH = C_6H_5COOK + KCN + H_2O,$$

die durch die geringe Festigkeit bedingt wird, mit der sich die sauren Gruppen CO und CN binden, nicht eine zweite Art der Umwandlung des Cyanids erfolge, die auf der sehr allgemein auftretenden Ueberführung der Cyangruppe in die Carboxylgruppe beruhe also:

$$C_6H_5COCN + KOH + HOH = C_6H_5COCOOK + NH_3.$$

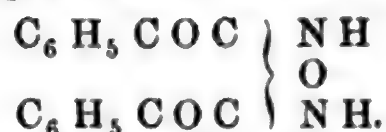
Es fragte sich also, ob hier wie in der Oxalsäure oder der zuerst von Wöhler und Liebig beobachteten Mesoxalsäure, Kohlenoxyd mit einer Carboxylgruppe vereint bleiben könne.

Strecker wollte es nicht gelingen die Säure $C_6H_5.COCOOH$ aufzufinden.

Wir haben schön krystallisirtes, bei 32—33° schmelzendes Benzoylcyanid in zugeschmolzenen Röhren mit Eisessig. der mit trocknem Salzsäuregas gesättigt worden war, 2—3 Stunden lang auf 140° erhitzt.

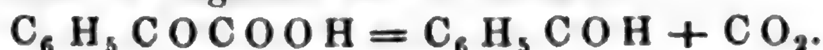
Es bildeten sich dann einige Salmiakkrystalle und aus der von diesen abgegossenen gelben Flüssigkeit wurde durch Wasser eine tiefgelbe, stickstoffhaltige Masse gefällt, die selbst bei sehr starker Vergrösserung nicht krystallisirt erscheint.

Die mit Wasser gewaschene, gelbbraune Verbindung konnte leicht in Alkohol oder Essigsäure gelöst werden und schied sich aus diesen Lösungen in sehr kleinen, wie es scheint, gelben Krystallanhäufungen aus. Diese Verbindung ist nach unseren Analysen



$$\left.\begin{matrix} C_6H_5COC \\ \\ C_6H_5COC \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NH \\ O \\ NH. \end{matrix}$$

Durch kochendes Wasser wird diese gelbe Verbindung nur sehr langsam verändert, wässrige Lösungen der Alkalien oder Salzsäure wandeln dieselbe schneller in eine Säure um, die in farblosen Nadeln krystallisirt und nach einer vorläufigen, aber mit Säuremengen verschiedener Darstellungen wiederholten Prüfung, bei 111° zu schmelzen scheint. Diese Säure scheint in Wasser leichter löslich zu sein als Benzoësäure und ist im Gegensatz zu dieser letztgenannten Säure nicht oder kaum mit Wasserdampf flüchtig. Bei der Darstellung der neuen Säure bemerkt man stets den Geruch nach Benzoylwasserstoff, sie scheint daher in folgender Art zu zerfallen:



$$C_6H_5COCOOH = C_6H_5COH + CO_2.$$

Das in farblosen Tafeln krystallisirende Bariumsalz

$$(C_6H_5.COCOO)_2Ba$$

ist, wie es scheint, weniger löslich wie Bariumbenzoat und giebt bei 150° kein Krystallwasser ab, sondern bleibt ganz unverändert, wie

dies die sehr genau stimmende Analyse zeigte. Bariumbenzoat verliert bekanntlich bei 110° schon zwei Moleküle Krystallwasser. Das Bariumphenoxylat giebt mit Bleiacetat:

Bleiphenoxylat $(C_6 H_5 COCOO)_2 Pb + H_2 O$.

Dies Salz bildet einen aus höchst kleinen Nadeln bestehenden weissen Niederschlag, der bei 160° Wasser abgiebt.

Eine ausführliche Untersuchung der Säure hoffen wir in nächster Zeit folgen lassen zu können.

Göttingen, 15. März 1877.

---

125. F. Fittica: Ueber Nitrobenzoesäuren.

(Eingegangen am 14. März.)

Im folgenden theile ich die letzten Ergebnisse meiner jetzt zum definitiven Abschluss gekommenen Untersuchung über die vier isomeren Nitrobenzoësäuren mit, deren Existenz ich bereits im Jahre 1875 darthat und die ich seitdem durch sorgfältige Wiederholung sowie Ausdehnung meiner Versuche bestätigen konnte.

1) Ich habe zunächst, nach vielen vergeblichen Versuchen, auf directem Wege durch Einhalten gewisser Reactionsbedingungen aus der Benzoësäure die bei 127° schmelzende Nitrobenzoësäure zu erhalten, dieselbe endlich nach folgender zuverlässigen Methode auf indirectem Wege gewonnen. Durch Einwirkung von Aethylnitrat auf eine ätherische Lösung von Benzoësäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure nach der unten zu gebenden Vorschrift[1]) wird anfangs eine Masse bereitet, aus welcher man mittelst Eingiessen in Wasser Abheben der an der Oberfläche sich ansammelnden ätherischen Schicht, Entfernung des Aethers von der letzteren und Ausziehen des so gewonnenen Rückstandes durch kohlensaures Natron ein Oel von einer alkalischen Flüssigkeit scheidet. Diese letztere zersetzt man mit Salzsäure in der Wärme, krystallisirt die beim Erkalten ausfallende Masse mit Hülfe von Thierkohle um und verwandelt sie durch kohlensaures Barium in ein Bariumsalz. Dieses besteht zum grössten Theile aus benzoësaurem und zum übrigen aus nitrobenzoësaurem Salz der Säure von 127° Schmelzpunkt. Um dieselbe rein zu gewinnen, verfährt man so, dass man die aus der heissen Auflösung des Salzgemisches, wie man sie durch Sättigung der Rohmasse in der Hitze und Filtration erhält, beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle so lange mit kaltem Wasser abwäscht, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure keine, von Schwefelsäure nur eine fast unmerk-

---

[1]) Siehe auch diese Berichte IX, 794.

liche Abscheidung kundgiebt. Dadurch wird das benzoësaure Barium, welches schon in kaltem Wasser leicht löslich ist, vollständig entfernt und das in kaltem Wasser fast unlösliche nitrobenzoësaure Barium fast sämmtlich zurückgehalten. Letzteres zeigt gelbliche Nadeln oder Blättchen und krystallisirt wie das metanitrobenzoësaure Barium mit 4 Mol. Krystallwasser.

1) 0.8085 lufttrockene Substanz verloren nach vierstündigem Trocknen bei 140—150° 0.1085 H_2O = 13.4 pCt. H_2O.

2) 0.700 wasserfreie Substanz gaben 0.3558 $BaSO_4$ = 29.89 pCt. Ba.

3) 0.2586 wasserfreie Substanz gaben 0.1290 $BaSO_4$ = 29.33 pCt. Ba.

(Die Berechnung für $\left(C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\COO\end{matrix}\right)_2Ba + 4H_2O$ ergiebt 13.3 pCt. H_2O und für $\left(C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\COO\end{matrix}\right)_2Ba$ 29.21 pCt. Ba.

Aus dem Bariumsalz erhält man die reine, bei 127° schmelzende Nitrobenzoësäure durch Zersetzen mit Salzsäure in der Siedehitze und dreimaliges Umkrystallisiren der abgeschiedenen Substanz. Die Analyse der Säure, welche sich im Uebrigen mit der früher direct erhaltenen von demselben Schmelzpunkt[1]) gleich verhielt, ergab

1) 0.349 Substanz gaben 0.645 CO_2 = 50.4 pCt. C und 0.1048 H_2O = 3.33 pCt. H.

2) 0.1927 Substanz gaben 14.5 Cc. N (b = 742.5 Mm; w = 8.29 Mm; t = 5.5°) = 8.95 pCt. N.

(Berechnung für $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\COOH\end{matrix}$: C = 50.3 pCt.; H = 2.99 pCt.; N = 8.38 pCt.)

1 Th. Säure wird bei 16° von 379.7 Th. Wasser gelöst. (1 Th. Metanitrobenzoësäure bedarf 425 Th. Wasser derselben Temperatur zur Auflösung.)

Ich habe mich längere Zeit hindurch vergeblich bemüht, aus dieser Nitrobenzoësäure den entsprechenden Aether zu gewinnen und, wie ich schon früher[2]) angegeben, entsteht daraus nach der gewöhnlichen Methode der Aetherificirung stets der Metanitrobenzoësäureäther (41° Schmp.). Es ist mir indess endlich geglückt, durch Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung über 18° hinaus aus dem Silbersalz der Säure mittelst Jodäthyl den neuen Aether zu gewinnen. Man verfährt zu dem Ende folgendermassen. Die Nitrosäure wird bei gewöhnlicher Temperatur in verdünntem, wässerigen Ammoniak gelöst und durch salpetersaures Silber als Silbersalz daraus gefällt. Letzteres wird nach dem Auswaschen im Exsiccator getrocknet, mit wasser- und alkoholfreiem Aether zu einem dünnen Brei vertheilt, der Masse

[1]) Diese Berichte VIII 741.
[2]) Diese Berichte IX, 788.

die berechnete Menge Jodäthyl hinzugefügt und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Nach der Einwirkung, die ca. 8 Tage in Anspruch nimmt, entfernt man die ätherische Lösung vom Jodsilber und verdunstet den Aether von der letzteren durch einen Luftstrom. Die rückständige feste, gelbliche Masse kann aus wenig Alkohol zweckmässig zweimal umkrystallisirt werden, wodurch man den neuen (vierten) Nitrobenzoesäureäther in kleinen, schwach gelblichen, geruchlosen Nadeln erhält vom Schmelzpunkte 37°. In Alkohol und Aether löst er sich leicht, in Wasser ist er unlöslich. Bis jetzt konnte nur eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse des Körpers ausgeführt werden, da die Stickstoffbestimmung unglücklicherweise viermal verloren ging.

0.1042 Substanz gaben 0.2104 CO_2 = 55.07 pCt. C und 0.047 H_2O = 5.01 pCt. H.

(Berechnung für $C_6H_4{NO_2 \atop COOC_2H_5}$ ergiebt C = 55.38 pCt. und H = 4.61 pCt.)

Dieser Aether unterscheidet sich durch seinen Schmelzpunkt von dem gewöhnlichen Nitrobenzoësäureäther (41° Schmp.). Da indess V. Meyer und Stüber[1]) einmal durch Nitriren des mittelst einer Reaction von Benzamid gegen Salpetrigsäureäther gewonnenen Benzoësäureäthers einen Nitrobenzoësäureäther vom Schmp. 40.5° gewonnen haben, so nahm ich die Güte des Hrn. Meyer in Anspruch, um auch diesen letzteren Aether mit meinem neuen Körper zu vergleichen. An meinem Thermometer schmolz derselbe wie der von mir dargestellte Metanitrobenzoësäureäther bei 41°.

Was die Darstellung der vierten Amidobenzoësäure (156° Schmp.) aus der soeben beschriebenen Nitrobenzoësäure anlangt, so habe ich neuerdings durch verschiedene Beobachtungen, nach welchen manchmal statt der erwarteten Säure die gewöhnliche Metamidobenzoësäure bei der Amidirung entstand, folgende von der früher[2]) gegebenen ein wenig abweichende Vorschrift zu ihrer Bereitung angewendet. Man stellt zunächst das Ammoniaksalz der molekularen Verbindung der Formel $C_6H_4{NO_2 \atop COOH}$, $C_6H_4{NH_2 \atop COOH}$ (Amidonitrobenzoësäure)[3]) dar, fügt zu ihrer Lösung wenig wässeriges Ammoniak und leitet bei einer Temperatur von 70° bis 80° so lange Schwefelwasserstoff in dieselbe, bis eine vom Schwefel abfiltrirte Probe durch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte nicht mehr gefällt wird, das heisst sämmtliche Amidonitrobenzoësäure in die neue Amidobenzoësäure verwandelt ist. Ihre Abscheidung geschieht sodann nach der früher gegebenen Methode.

---

[1]) Ann. d. Chem. 165, 186.
[2]) Diese Berichte IX, 791.
[3]) Diese Berichte IX, 793.

Zu den bekannten Analysen füge ich hier noch eine Stickstoffbestimmung der Amidosäure hinzu.

0.1424 Substanz gaben 12.75 Cc. N ($b = 750.1$ Mm., $w = 8.86$ Mm., $t = 9.5^0$) = 10.6 pCt. N.

(Berechnung für $C_6 H_4 {NH_2 \atop COOH}$: N = 10.22 pCt.)

Aus meinen früheren Berichten über die vierte Nitrobenzoësäure ist bekannt, dass dieselbe durch geeignete Behandlungsweise leicht in die gewöhnliche Metanitrobenzoësäure übergeführt werden kann. Durch meine fortgesetzten Untersuchungen bin ich nun zu dem Schlussergebniss gelangt, dass diese Ueberführung sich nicht bei der freien reinen Säure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder häufiges Umkrystallisiren bewerkstelligen lässt, hingegen ausserordentlich leicht mittelst der Salze geschehen kann. Bei einmaligem Umkrystallisiren des reinen Bariumsalzes von der bei 127° schmelzenden Nitrobenzoësäure erhielt ich ein solches, welches durch Zersetzen mit Salzsäure mir die bei 135° schmelzende Nitrobenzoësäure[1]) lieferte und als das Umkrystallisiren dreimal wiederholt wurde, resultirte die Metanitrobenzoësäure. — Die vierte Amidobenzoësäure kann man durch längeres Kochen des Ammoniaksalzes, besonders nach Hinzufügen von freiem Ammoniak in die Metamidobenzoësäure verwandeln. Doch gelingt es ebensowenig hier wie bei der Metanitrobenzoësäure, diese Umwandlung direct durch Erhitzen der freien Säure über den Schmelzpunkt oder Umkrystallisiren zu bewirken.

In meiner letzten Mittheilung habe ich die Darstellung einer bei 135° schmelzenden Nitrobenzoësäure[2]) beschrieben und dabei die Vermuthung ausgesprochen, sie sei physikalisch isomer mit der bei 127° schmelzenden Nitrosäure, weil sie bei ihrer Reduction dasselbe Produkt (die vierte Amidobenzoësäure) wie die letztere liefere. Diese Vermuthung bestätigte ich dadurch, dass ich den vierten Nitrobenzoësäureäther (37° Schmp.) auf die gleiche Weise (siehe oben) daraus wie aus der bei 127° schmelzenden Säure darstellen konnte sowie durch ihre Löslichkeit in Wasser (1 Th. wird von 373 Th. Wasser bei 16° aufgenommen), welche fast dieselbe wie diejenige der Säure von 127° Schmp. (siehe oben) ist. Eine Stickstoffbestimmung der Nitrobenzoësäure von 135° Schmp. sowie eine Analyse ihres Bariumsalzes füge ich hier den früheren Analysen hinzu.

1) 0.2533 Säure gaben 18.0 Cc. N (b = 738, 51 Mm., w = 9,16 Mm., t = 4.5°) = 8.43 pCt. N

(Berechnung für $C_6 H_4 {NO_2 \atop COOH}$: N = 8,38 pCt.).

---

[1]) Ebendas. IX, 89 und unten.

[2]) Ebendas. IX, 789.

2) 0.3346 lufttrocknes Bariumsalz verloren durch Erhitzen auf 140 bis 150° 0.0436 H_2O = 13.03 pCt. H_2O.

3) 0.291 wasserfreies Bariumsalz gaben 0.1454 $BaSO_4$ = 29.37 pCt. Ba

(Berechnung für $\left(C_6 H_4 {NO_2 \atop COO}\right)_2 Ba + 4 H_2O$

= 13.3 pCt. H_2O und für $\left(C_6 H_4 {NO_2 \atop COO}\right)_2 Ba$ = 29.21 pCt. Ba.

Bei meinen fortgesetzten Untersuchungen ist es mir ferner gelungen, zwei eigenthümliche Säuren darzustellen, deren Schmelzpunkte (128 und 142°) resp. mit der oben erwähnten Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzp. fast und der Metanitrobenzoësäure (142°) völlig zusammenfallen, die gleiche Zusammensetzung damit besitzen und deren Reductionsprodukte dem Anscheine nach die vierte Amidobenzoësäure und die Metamidobenzoësäure sind, die sich aber durch folgende Eigenthümlichkeiten von den erwähnten Nitrosäuren unterscheiden. Es sind citronengelbe, krystallinische Substanzen, die diese Farbe selbst durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle nicht verlieren, sind in Wasser löslicher als die anderen betreffenden Säuren und bilden citronengelbe Barium-, Silber- und Bleisalze, welche selbst nach der Zersetzung die citronengelben Säuren regeneriren. Ihre Aether sind ebenfalls gelb gefärbt mit einem Stich ins Orange.

a. Die citronengelbe Säure vom Schmelzp. 128° wird aus Nitrobenzoylchlorid mittelst Aethylnitrat auf folgende Weise bereitet. Man vermischt gleichen Molekülen entsprechende Gewichtstheile dieser Körper und lässt sie eintröpfeln in concentrirte, reine, nicht rauchende Schwefelsäure. Die Temperatur wird dabei zweckmässig auf 70 bis 80° erhalten. Nachdem das Reactionsgemisch einige Zeit gestanden, giesst man es in Wasser und krystallisirt die abgeschiedene Säure anfangs mittelst Thierkohle, später mittelst reinen Wassers aus diesem, im Ganzen dreimal, um. Sie setzt sich in Nadeln ab, hat den angegebenen Schmelzpunkt und verhält sich im Uebrigen wie die oben beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 127° mit Ausnahme ihrer Löslichkeit. 1 Th. Säure wird von 284,5 Th. Wasser bei 16° gelöst.

0.147 Substanz gaben 0.2724 CO_2 = 50.53 pCt. C und 0.0462 H_2O = 3.49 H_2

(Berechnung für $C_6 H_4 {NO_2 \atop COOH}$: C = 50.3 pCt., H = 2.99 pCt.).

b. Die bei 142° schmelzende citronengelbe Säure erhält man auf folgende Weise. Benzoësäure (1 Mol.) wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und (1 Mol.) Aethylnitrat hinzugetröpfelt. Nach Vollendung der Reaction und freiwilligem Abkühlen der Masse giesst man in Wasser und reinigt die abgeschiedene Säure, anfangs mittelst Thierkohle, aus heissem Wasser. Im Aeussern ist sie der vorhergehenden

sehr ähnlich. 1 Th. Säure erfordert 309.1 Th. Wasser von 16° zur Auflösung.

0.3348 Substanz gaben 0.6205 CO_2 = 50.54 pCt. C und 0.104 H_2O = 3.45 pCt. H.

Anschliessend an meine früheren Beobachtungen, welche durch die vorstehenden Mittheilungen ergänzt worden und zum Abschluss gekommen sind, behaupte ich nach wie vor die Existenz einer vierten Nitrobenzoësäure. Aus dem Angeführten dürfte zur Genüge erhellen, dass ich mit unreinen Substanzen meine Untersuchungen nicht angestellt habe. Dem in diesen Berichten IX, 703 angeführten Versuche, wonach aus einer absichtlich mit Benzoësäure verunreinigten Metanitrobenzoësäure durch Reduction dennoch die Metamidobenzoësäure gewonnen wurde, füge ich hier die Mittheilung eines ähnlichen Versuches hinzu, bei welchem die Verunreinigung der Metanitrobenzoësäure nicht durch Benzoësäure, sondern durch Paranitrobenzoësäure erzeugt worden war und welcher nichts desto weniger das gleiche Resultat bezüglich des Reductionsproduktes ergab. Von physikalischer Isomerie zwischen den Nitrobenzoësäuren vom Schmelzp. 127 und 142° kann deshalb nicht wohl geredet werden, weil die letztere Säure nach bisherigen Versuchen nicht in erstere verwandelt und die Umwandlung dieser in jene nur vermittelst der Salze oder durch Erhitzen mit kaustischen Alkalien, Erdalkalien oder starken Säuren erzielt werden kann. Wenn übrigens Ladenburg [1]) eine Widerlegung meiner Arbeiten nicht für nöthig erachtet, so würde ich mich freilich vergeblich bemühen, wollte ich versuchen, an dieser subjectiven Meinung irgend etwas zu ändern. Es ist leicht, vom hohen Ross der Autorität auf den kleinen Arbeiter am Wege hinabzusehn und eine wohlfeile Kritik, welche man durch Autorität auszuüben vermag.

Marburg, 10. März 1877.

---

126. F. Fittica: Ueber Benzoënitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 14. März.)

Im vorigen Jahrgang dieser Berichte [2]) habe ich eine molekulare Verbindung aus Benzoësäure und der vierten Nitrobenzoësäure (128°) beschrieben, die ich durch Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoësäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure erhalten hatte und ein Analogon der von Salkowski [3]) dargestellten aus Paranitro-

---

[1]) Theorie der aromatischen Verbindungen, S. 22, Anm. 6, Braunschweig 1876.
[2]) Diese Berichte IX, S. 794.
[3]) Daselbst IX, 24.

benzoësäure und Benzoësäure bestehenden Doppelverbindung aufwies. Solche molekulare Verbindungen sind geeignet, unser Interesse zu erregen, wenn es gelingt, Umsetzungsprodukte durch doppelten Austausch oder flüchtige Verbindungen aus ihnen zu erzeugen. Gemäss Naumann's Theorie der Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen [1]) kann eine jede Molekülverbindung in Gasform existiren, wenn nur die Zersetzungstemperatur derselben höher liegt, als diejenige des Uebergangs in Gasform. Hinsichtlich der doppelten Umsetzung von molekularen Verbindungen erinnere ich an das Pikrinsäure-Naphtalin [2]), welches sich mit Brom zu Bromwasserstoff und einem Monobromderivat des Pikrinsäure-Naphtalins umsetzt und betreffs der thatsächlichen Existenz von Molekülverbindungen in Gasform (die Dreiwerthigkeit des Phosphors gegen Chlor vorausgesetzt) erwähne ich die von Wurtz [3]) ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentachlorids nach der Dumas'schen Methode, welche bei sehr niedriger Temperatur annähernd die Zahl 7.2 ($= P\,Cl_5$) ergab und die Dichtebestimmung des Essigsäuredampfs [4]), aus welcher hervorgeht, dass bei niedriger Temperatur und vermindertem Normaldruck in demselben Molekülverbindungen der Essigsäure neben einfachen Molekülen $C_2\,H_4\,O_2$ vorkommen.

Von der Benzoësäure kennt man schon seit langem eine Reihe von Verbindungen, welche sie im wasserfreien Zustande mit anderen Säuren bildet (Benzoë-Essigsäure, Benzoë-Zimmtsäure, Benzoë-Stearinsäure). Diese Verbindungen zerfallen bei der Destillation, sowie durch Einwirkung von Basen in ihre Bestandtheile und sind selbst reine Säuren. Auch ist eine Nitrobenzoëbenzoësäure [5]) bekannt, gleichfalls in Form einer wasserfreien Verbindung. Letztere (aus Benzoylchlorid und nitrobenzoësaurem Natron dargestellt) darf mit der sogleich zu beschreibenden Säure, die ich Benzoënitrobenzoësäure nenne, nicht verwechselt werden.

Der Aether dieser Säure entsteht nach folgender Methode. Benzoësäure (1 Mol.) wird in wasser- sowie alkoholfreiem Aether gelöst und die mit (1 Mol.) Aethylnitrat vermischte Lösung eingetröpfelt in concentrirte reine, nicht rauchende Schwefelsäure. Wenn dabei die Temperatur des Reactionsgemisches auf 50° gestiegen ist, so erhält man sie durch Abkühlen bis zum vollendeten Eintropfen auf diesen Punkt und erwärmt nachher im 50° warmem Wasserbade, um sie stetig zu machen und zwar so lange, bis die Masse beim Abkühlen nicht mehr erstarrt. Darauf giesst man in Wasser, hebt die auf-

[1]) Winter, Heidelberg 1872.
[2]) H. Wichelhaus, diese Ber. II, 305.
[3]) Diese Berichte II. 169.
[4]) Naumann, Annal. d. Chem. 155, 325.
[5]) Gerhardt, Annal. d. Chem. 87, 158.

schwimmende ätherische Schicht ab, entfernt davon den Aether, wäscht die so gewonnene ölige oder halbfeste Masse mit kohlensaurem Natron in der Wärme und destillirt das hinterbleibende Oel nach dem Trocknen. Dabei werden grössere Mengen Benzoësäureäthers (Siedep. 211°) gewonnen. Aus den folgenden von 250 bis 290° siedenden Destillaten schieden sich erhebliche Antheile von bei 41° schmelzendem Nitrobenzoëäther ab, deren Absonderung bei den zwischen 270 und 285° siedenden Fractionen häufig erst nach einigen Tagen erfolgte. Nach etwa 7 bis 8 Rectificationen gelang es ein zwischen 282 und 285° siedendes Produkt zu erhalten, das am besten im luftverdünnten Raum (200 Mm. Druck) zur völligen Reinigung destillirt wird. Seinem ganzen Verhalten sowie der Darstellung nach besteht dasselbe aus einer molekularen Verbindung von Benzoëäther und Nitrobenzoëäther =

$$C_6H_6COOC_2H_5 . C_6H_4{}^{NO_2}_{COOC_2H_5}.$$

1) 0.2841 Substanz gaben 0.6487 CO_2 = 62.27 pCt. C und 0.1462 H_2O = 5.72 pCt. H.

2) 0.2302 Substanz gaben 0.5260 CO_2 = 62.31 pCt. C und 0.1268 H_2O = 6.11 pCt. H.

3) 0.251 Substanz gaben 10.5 Cc. N (b = 728.2 Mm., w = 7.5 Mm., t = 7°) = 4.83 pCt. N.

Berechnung für die oben aufgestellte Formel: C = 62.60 pCt., H = 5.5 pCt., N = 4.05 pCt.

Dieser Aether ist im Uebrigen eine grünliche Flüssigkeit von schwachem, etwas stechendem und nicht im Entferntesten an Benzoësäureäther erinnerndem Geruch. Obschon er als eine molekulare Verbindung betrachtet werden muss, so lässt er sich doch selbst unter gewöhnlichem Luftdruck fast ohne Zersetzung destilliren. Wird er mit wässerigem Kali verseift, so entsteht die bereits früher[1]) von mir erwähnte bei 137° schmelzende und 130° erstarrende Säure, die ich jetzt mit Benzoënitrobenzoësäure bezeichne und nach ihrem Verhalten gegen kohlensaures Natron als eine Verbindung von Benzoësäure mit der vierten Nitrobenzoësäure (128°) betrachte. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie durch Umkrystallisiren wird sie nicht zerlegt, ebensowenig wie durch Einleiten von Wasserdampf in ihre heisse, wässerige Lösung. 1 Thl. Säure wird von 861.8 Thln. Wasser bei 16° aufgenommen.

Mit dieser Benzoënitrobenzoësäure gleichen Schmelz- und Erstarrungspunkt sowie gleiche Zusammensetzung zeigt eine Säure, welche man aus Benzoylchlorid und Aethylnitrat darstellt; sie unterscheidet sich jedoch durch ihre citronengelbe Farbe und grössere Löslichkeit von jener. Zu ihrer Bereitung verfährt man ähnlich, wie oben

---

[1]) Diese Berichte IX, S. 795.

für diejenige der citronengelben Nitrobenzoësäure von 128° Schmelzp. angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, dass man die Menge des Aethylnitrats entsprechend geringer anwendet. Nach ihrer Abscheidung wird sie anfangs mittelst Thierkohle aus heissem Wasser, später aus diesem allein umkrystallisirt und bildet sodann kleine, citronengelbe Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkt. 1 Thl. derselben bedarf 769.1 Thl. Wasser von 16° zur Auflösung.

0.2242 Substanz gaben 0.0826 H_2O = 4.09 pCt. H und 0.4724 CO_2 = 57.46 pCt. C.

Berechnung für $C_6H_4{NO_2 \atop COOH}$, C_6H_5COOH: C = 58.01 pCt., H = 3.8 pCt.

Marburg, den 10. März 1877.

127. F. Fittica: Synthese von Nitrosäuren.

(Eingegangen am 14. März.)

Die in den vorbesprochenen Abhandlungen erwähnten Thatsachen wonach bei der Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoësäure oder Benzoylchlorid Nitrobenzoësäuren entstehen, hat mich veranlasst, ähnliche Versuche anzustellen um diese Art der Nitrirung zu verallgemeinern. Dieselben betreffen die Zimmtsäure und den Benzaldehyd, und will ich hier nur kurz die dabei gewonnenen Resultate im Allgemeinen anführen, da die betreffenden Versuche, welche ich demnächst zu vervollständigen gedenke, noch nicht abgeschlossen sind.

Durch Eintröpfeln von Aethylnitrat auf in Schwefelsäure gelöste Zimmtsäure entstehen zwei Nitrosäuren, von denen die eine in Wasser völlig unlöslich, die andere sehr schwierig löslich ist. Die erstere liefert bei der Oxydation eine bei 238° schmelzende (Schmelzp. der Paranitrobenzoësäure) Säure, während die andere bei derselben Operation völlig verbrannt zu werden scheint. Gegen Alkohol verhalten sich übrigens die beiden Nitrosäuren respect. wie Ortho- und Paranitrozimmtsäure [1]).

Mischt man Benzaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure und lässt Aethylnitrat in berechneter Menge hinzufliessen, so kann aus dem Reactionsprodukt mittelst Wassers ein Oel abgeschieden werden, das durch Destillation in Wasserdampf von anhängendem Benzaldehyd befreit ein schwarzes Liquidum hinterlässt, dessen durch Chromsäure bewirktes Oxydationsprodukt dem Schmelzpunkte, Aussehn, Geschmack, und Verhalten gegen Wasser nach die eine Modification der vierten Nitrobenzoësäure (Schmelzp. 135°) zu sein scheint.

Marburg, 10. März 1877.

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 163, 121.

Correspondenz.

128. A. Henninger, aus Paris, 14. März 1877.

Akademie, Sitzung vom 29. Januar.

Die HH. Pasteur und Joubert machen eine Mittheilung über die Verbreitung der Bacterien in der Natur.

Werden Glasgegenstände Einflüssen ausgesetzt, welche sie langsam angreifen, so überziehen sie sich bekanntlich mit dünnen Blättchen die sehr bemerkenswerthe Irisationsphänomene hervorbringen. Nach Untersuchungen der HH. E. Fremy und Clémandot kann man Glas rasch irisirend machen, indem man es mit 15procentiger Salzsäure unter Druck erhitzt; nur gewisse Glassorten eignen sich zu der Operation.

Bei der Alkoholbereitung aus Zuckerrübenmelasse bleibt als Rückstand eine dunkelbraune Flüssigkeit, die reich an Kalisalzen ist und nach Eindampfen und Glühen Kaliumcarbonat liefert. Bei dieser Operation gehen alle organische Stoffe und besonders die stickstoffhaltigen, verloren; Hr. C. Vincent hat es daher versucht auch diese zu verwerthen und zwar indem er die Masse in passenden Apparaten der trockenen Destillation unterwarf. Es hinterbleibt alsdann eine sehr poröse Kohle, welche alle Salze einschliesst, es destillirt Theer und wässrige Flüssigkeit und es entweichen Gase, die im Mittel 46 pCt. CO_2, 12 pCt. CO, 34 pCt. H und 8 pCt. CH_4 enthalten. Der Theer enthält geringe Mengen Phenol und Alkaloïde der Chinolinreihe, dagegen weder Benzol noch Toluol.

Die wässrige Flüssigkeit ist sehr complexer Natur; sie enthält Ammonium-Carbonat, -Sulfhydrat und -Cyanid, Schwefelmethyl, Methylalkohol, fette Säuren von Ameisensäure bis zu Capronsäure aufsteigend, und endlich Trimethylamin. Der Methylalkohol kann leicht in reiner Form daraus abgeschieden werden; ebenso wird der grösste Theil des Ammoniaks mit Leichtigkeit als Sulfat gewonnen. Der Destillationsrückstand von 100 Kilogrm. Melasse liefert ungefähr 1400 CC. Methylalkohol, 2 Kilogrm. Ammoniumsulfat und 1.8 Kilogrm. unkrystallisirbare Mutterlaugen, die fast ausschliesslich Trimethylammoniumsulfat [1]) enthalten. Letzteres hat bis jetzt noch keine Anwendung im Grossen gefunden.

Hr. Gouy hat die Spectren untersucht, welche die Metalle an der Basis der Bunsen'schen Flamme, d. h. in dem inneren Flammen-

[1]) Das Trimethylamin verdankt sehr wahrscheinlich dem von Scheibler in der Zuckerrübe entdeckten Betaïn seinen Ursprung. A. H.

kegel erzeugen; um ein Metall in diesen Kegel einzuführen, zerstäubt er die entsprechende Metalllösung mit comprimirter Luft und vermischt sodann diese Luft mit dem Leuchtgas bevor er dasselbe in den Brenner eintreten lässt. Die beobachteten Spectren kommen den elektrischen Spectren der Metalle sehr nahe.

Hr. A. Étard schlägt vor zur Bereitung der salpetrigsauren Alkalien eine Mischung gleicher Moleküle Nitrat und Sulfat in einen rothglühenden Tiegel einzuführen, und aus der geschmolzenen Masse das Nitrit mit Alkohol auszuziehen

$$NO_3K + SO_3K_2 = NO_2K + SO_4K_2.$$

Hr. E. Plauchud hat eine Reihe interessanter Versuche über die Bildung der Schwefelwasser angestellt. Gewöhnlich wird angenommen, dass die in gewissen natürlichen Wässern gelösten Schwefelmetalle durch Reduction der Sulfate unter dem Einfluss organischer Stoffe entstehen. Nun sind, nach den Versuchen des Verfassers, organische Stoffe im Allgemeinen auf Gypswasser unwirksam (wenigstens nach einmonatlicher Dauer des Versuches), und die Reduction des Calciumsulfates, wird nur durch die Algenarten, die in den Schwefelwässern wachsen, hervorgebracht. Die Algen fungiren hier gleichsam als Fermente und die Reduction des Calciumsulfates beruht auf einem Gährungsprozess.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. Februar.

Hr. C. Vincent berichtet über die trockene Destillation der Rückstände der Alkoholfabrication aus Rübenmelasse (s. oben). Er erwähnt hier die Zersetzung des Trimethylamins durch Salzsäure; lässt man beide Körper in Gasform durch ein erhitztes Rohr streichen, so zerfällt das Trimethylamin in Chlormethyl und Chlorammonium.

Hr. Cotton hat beobachtet, dass in manchen Fällen das Fuchsin aus fuchsinhaltigem Weine anscheinend verschwindet, wenn er mehrere Monate auf Flaschen gelegen hat. Der Farbstoff befindet sich alsdann in dem Weinabsatze, wo er sich gleichsam concentrirt hat und nach den bekannten Verfahren nachgewiesen werden kann. — Zur weiteren Identificirung des Fuchsins behandelt Hr. Cotton die Substanz mit Salpetersäure, welche sie in einem gelben Stoff überführt. Letztere wird durch Ammoniak sattgelb und durch Cyankalium purpurroth gefärbt.

Hr. Terreil führt bei dieser Gelegenheit an, dass fuchsinhaltiger Wein auf Knochen einen rothen Fleck erzeugt, der von dem Flecken eines natürlichen Weines leicht unterschieden werden kann.

Es sei hier bemerkt, dass die HH. Gautier und Girard zu demselben Zweck Kreide in Stücken und ein Weinhändler aus dem Süden Frankreichs, dessen Namen mir unbekannt, Magnesiumcarbonat in Stückform vorgeschlagen haben. Die Farbe des Fleckens, wel-

chen gefärbter Wein auf diesen Substanzen hervorbringt, erlaubt nicht nur die Gegenwart des Fuchsins, sondern auch mehrerer anderer Farbstoffe zu erkennen.

Hr. Debray zeigt der Gesellschaft eine Reihe Präparate der Platinmetalle vor.

Hr. P. Miquel bemerkt, dass der von Hrn. R. Schiff erhaltene Acetylphenylsulfoharnstoff (diese Berichte IX, 570), schon etwas früher von ihm beschrieben worden ist. (Bull. de la Soc. chim. XXV, 252.)

Akademie, Sitzung vom 5. Februar.

Hr. Ch. Friedel beschreibt heute das von ihm schon vor längerer Zeit erwähnte Monochlormethyloxyd $CH_2Cl - O - CH_3$ (diese Berichte VIII, 548). Dasselbe siedet bei 59.7°; Wasser löst es unter Zersetzung, indem Salzsäure, Methylalkohol und Trioxymethylen entstehen. Mit Alkalien liefert es Metallchlorid, Methylalkohol und Ameisensäurealdehyd oder Trioxymethylen; Ammoniak verwandelt es in Hexamethylenamin. Er reagirt leicht auf festes Kaliumacetat unter Wärmeentwickelung und Bildung des Acetats $CH_2 \begin{cases} C_2H_3O_2 \\ OCH_3 \end{cases}$; dasselbe siedet bei 117—118° und wird durch Wasser, Alkalien, Ammoniak in ähnlicher Weise wie das Monochlormethylenoxyd zerlegt.

Hr. P. Regnard hat beobachtet, dass Stahlbarren deutliche Mengen Ammoniak und Wasserstoff enthalten können, welche sich beim Bruche der Barren entwickeln.

Die HH. E. Hardy und N. Gallois haben den activen Bestandtheil des Inée oder Pfeilgiftes, einer zu den *Apocyneen* gehörenden und als *Strophantus hispidus* (de Candolle) beschriebenen Pflanze, isolirt und Strophantin benannt. Letzteres bildet in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle, welche stickstofffrei sind und weder die Reactionen der Alkaloïde, noch diejenigen der Glucoside zeigen.

Das Strophantin findet sich in den Körnern der Pflanze, während die Samenkrone ein krystallisirtes Alkaloïd enthält, das als Ineïn beschrieben wird.

Das Strophantin ist ein sehr heftiges Gift; es hebt nach kurzer Zeit die Herzschläge auf, das Ineïn besitzt durchaus diese Eigenschaft nicht.

Akademie, Sitzung vom 12. Februar.

Sinnreiche Versuche der HH. Th. Schlösing und A. Müntz machen sehr wahrscheinlich, dass die Nitrification, d. h. die Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe, durch Fermente bedingt wird. Lässt man Spüljauche (Pariser Egout-Wasser) eine hohe Schicht von geglühtem und mit $\frac{1}{50}$ Calciumcarbonat vermengten Quarzsand passiren

und zwar so langsam, dass das Wasser 8 Tage gebraucht um unten anzugelangen, so beobachtet man im Anfange (20 Tage lang) keine Nitrification und der Ammoniakgehalt des hindurch gesickerten Wassers bleibt constant. Nach und nach erschien jedoch der Salpeter und bald hatte er vollständig das Ammoniak ersetzt.

Schon die Thatsache, dass die Nitrification erst nach längerer Zeit begonnen, lässt auf ein Ferment als Ursache derselben schliessen; diese Hypothese wird nun fast zur Gewissheit erhoben, wenn wir weiter sehen, dass geringe Mengen Chloroformdämpfe, welche bekanntlich die Wirkung der geformten Fermente aufheben und die Fermente nach längerer Zeit tödten, auch hier der Nitrification Einhalt thun. Nachdem der Versuch 14 Tage gedauert, waren alle Fermente getödtet, denn die Spüljauche passirt den Apparat ohne verändert zu werden.

Eine Erde, welche Salpeter bildet. muss das Nitrificationsferment reichlich enthalten und in der That genügt es 10 Grm. einer solchen Erdart in Wasser aufzuschlemmen und in den oben beschriebenen Apparat zu bringen, um sogleich die Nitrification beginnen zu sehen.

Hr. V. de Luynes beschäftigt sich seit Jahren mit dem Studium der Veränderungen, welche das Glas unter dem Einfluss der atmosphärischen Agentien erleidet. Er hat eine Reihe alter Fensterscheiben untersucht; diese Gläser sind schwer zu schneiden, sie wirken auf das polarisirte Licht wie gehärtetes Glas. Die äussere Schicht, welche sich unter dem Einfluss der Wärme abblättert, enthält mehr Kieselsäure, als die innere Glasmasse. Diese Veränderungen können stattfinden, ohne dass das Glas seine Durchsichtigkeit verliert.

Hr. B. Radziszewski legt der Akademie eine Notiz über organische phosphorescirende Körper vor; ausser dem Hydrobenzamid, Amarin und Lophin, welche er schon in diesen Berichten besprochen (X, 70), führt er heute folgende an: Paraldehyd, Metaldehyd, Aldehydammoniak, Furfurin, Hydroanisamid, Anisidin, Hydrocinnamid, Hydrocuminamid. Es sind das alles Abkömmlinge von Aldehyden, welche diese Körper unter dem Einfluss des alkoholischen Kalis regeneriren können, und Hr. Radziszewski schreibt der Oxydation der Aldehyde die Phosphorescenzerscheinungen zu. (Cfr. diese Ber. X, 321.)

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. Februar.

Hr. C. Vincent hat das Verhalten einer grossen Anzahl Metallsalze gegen Trimethylamin untersucht.

Hr. S. Cloëz hat in dem Blut des Reh's geringe Mengen Kupfer ungefähr 0,0055 Grm. per Kilogr. Blut nachgewiesen. Diese Gegenwart des Kupfers in dem Blute eines wilden Pflanzenfressers ist bemerkenswerth.

Hr. Ph. de Clermont hat früher gezeigt, dass bei der Wechselzersetzung des Kalium- oder Ammoniumsulfocyanats mit dem Chlor-

hydrat eines aromatischen Amins, substituirte Sulfoharnstoffe gebildet werden. Eine ähnliche Reaction findet nun in der Fettsäurereihe nicht statt; denn beim Erhitzen von Aethylamin- oder Amylaminchlorhydrat mit Kaliumsulfocyanat entsteht nur das Sulfocyanat des Amins und kein Sulfoharnstoff.

Merkwürdiger Weise kann einmal fertig gebildetes Anilinsulfocyanat, wie man es beim Sättigen der Sulfocyansäure mit Anilin erhält, durch selbst starkes Erhitzen (190°) nicht in Phenylsulfoharnstoff umgewandelt werden; Zusatz von Chlorammonium ist ohne Einfluss und man muss daher schliessen, dass der Uebergang des Sulfocyanats in Sulfoharnstoff im Momente der Wechselzersetzung zwischen dem Metallsulfocyanat und dem Anilinchlorhydrat stattfindet.

Die HH. P. Cazeneuve und O. Caillol behandeln zur Gewinnung des Caffeïns aus Thee die Theeblätter mit ihrem 4fachen Gewicht kochenden Wassers, fügen sodann gelöschten Kalk hinzu und trocknen die Masse auf dem Wasserbad. Der Rückstand, mit Chloroform ausgezogen, liefert sodann direct reines Caffeïn.

Akademie, Sitzung vom 19. Februar.

Hr. F. Carré macht eine Mittheilung über die industrielle Herstellung der Kohlenstäbe für elektrisches Licht.

Hr. G. Chancel beschreibt folgendes Verfahren, um gewisse Farbstoffe, wie Fuchsin, Carmin, Indigoschwefelsäure, Campechefarbstoff und Orcanettfarbstoff im Weine nachzuweisen. Der Wein wird mit der hinreichenden Menge Bleiessig ausgefällt, der Niederschlag gesammelt und 3—4mal mit heissem Wasser ausgewaschen. Ist viel Fuchsin vorhanden, so zeigt das Filtrat eine rothe Farbe; die anderen Farbstoffe, sowie der grösste Theil des Fuchsins befinden sich im Niederschlage. Derselbe wird auf dem Filter mit einer zweiprocentigen Lösung von Kaliumcarbonat ausgezogen, wodurch Fuchsin, Carmin und Indigoschwefelsäure in Lösung gehen. Fuchsin erkennt man an der rothen Farbe, welche das Filtrat bei dem Uebersättigen mit Essigsäure annimmt; der Farbstoff wird durch Schütteln mit Amylalkohol entfernt und sodann einige Tropfen Schwefelsäure zu der wässerigen Flüssigkeit gefügt, welche die Carminsäure in Freiheit setzen. Nachdem diese ebenfalls mittelst Amylalkohol entfernt, bleibt nur Indigoschwefelsäure in Lösung, welche an der blauen Farbe der Flüssigkeit erkannt wird.

Der mit Kaliumcarbonat ausgezogene Bleiniederschlag giebt an zweiprocentige Lösung von Schwefelkalium den Campechefarbstoff und den natürlichen Weinfarbstoff ab. Ersterer kann in der Lösung mit Hülfe folgender Reaction, welche auch direct auf den ursprünglichen Wein anwendbar ist, nachgewiesen werden. Man erhitzt wenige Cubikcentimeter der Flüssigkeit mit etwas gefälltem Calciumcarbonat,

versetzt mit einigen Tropfen Kalkwasser und filtrirt; bei natürlichem Wein ist das Filtrat kaum etwas grünlich, bei Gegenwart von Campechefarbstoff jedoch schön roth gefärbt.

Nachdem der Bleiniederschlag mit Schwefelkalium behandelt worden, enthält er noch den Orcanettfarbstoff, der mit Alkohol ausgezogen werden kann.

Bei der Auffindung aller dieser Farbstoffe bedient sich Hr. Chancel des Spectroskops, da die meisten charakteristische Absorptionsspectren zeigen.

Hr. Ph. de Clermont berichtet über die Einwirkung der Sulfocyanate des Ammoniums und Kaliums auf die Chlorhydrate der Amine der Fettsäurereihe.

Hr. A. Renard hat die Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs auf Glycol studirt und dabei neben Ameisensäure und Glycolsäure, Glycerinaldehyd [1]) und den auch schon bei der Elektrolyse des Glycerins beobachteten, nicht gährungsfähigen Zucker erhalten. Oxalsäure oder Glyoxal konnten nicht aufgefunden werden.

Akademie, Sitzung vom 26. Februar.

Hr. P. Schützenberger legt der Akademie eine Notiz über die Zersetzung der Chlorjode durch Wasser vor; in einer früheren Sitzung der chemischen Gesellschaft hatte er schon über denselben Gegenstand einen Vortrag gehalten. Einfach und dreifach Chlorjod, JCl und JCl_3 werden durch Wasser zersetzt, unter Bildung von Jodsäure, Salzsäure und einer gelben, flüchtigen, in Aether löslichen Verbindung. Einfach Chlorjod liefert ausserdem freies Jod. Die gelbe, flüchtige Substanz muss als eine Verbindung von Chlorjod und Salzsäure, JCl, HCl betrachtet werden; sie wird durch Wasser nicht zerlegt. Hiernach zerfallen JCl und JCl_3 durch Wasser nach folgenden Gleichungen:

$$10\,JCl + 3\,H_2O = 4\,J + JO_3H + 5\,(JCl, HCl),$$

$$2\,JCl_3 + 3\,H_2O = JO_3H + (JCl, HCl) + 4\,HCl.$$

Ist mehr Chlor vorhanden, so nimmt die Menge der Verbindung JCl, HCl ab und wenn auf 1 Atom J 5 Atome Cl kommen, so entstehen nur Jodsäure und Salzsäure

$$J + Cl_5 + 3\,H_2O = JO_3H + 5\,HCl.$$

Hr. Schützenberger hat Jod und Chlor in sehr verschiedenen Verhältnissen bei Gegenwart von Wasser zusammentreten lassen und die Reaction quantitativ untersucht; die erhaltenen Resultate führen

[1]) Der von Hrn. Renard schon bei der Elektrolyse des Glycerins erhaltene und als Glycerinaldehyd $C_3H_6O_3$ beschriebene feste Körper ist, wie ich schon früher hervorgehoben habe (diese Berichte VIII, 1345, IX, 449), wahrscheinlich nichts anderes als Trioxymethylen; die Bildung derselben Substanz aus Glycol macht diese Annahme noch wahrscheinlicher.

alle zu der Annahme, dass JCl mit HCl eine durch Wasser nicht zerlegbare Verbindung eingeht.

Hr. A. Etard hat die Einwirkung des Chromylchlorids auf Benzol, Nitrobenzol und Phenol untersucht; Benzol liefert Chinon; Nitrobenzol Nitrochinon $C_6 H_3 (NO_2) O_2$ und Phenol einen als Hydrochinonaether $C_6 H_4 (OH) --- (OH) C_6 H_4$ bezeichneten Körper.

Das Nitrochinon krystallisirt in gelben, glänzenden Schuppen, die bei 232° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sublimiren. Der Hydrochinonäther stellt eine weisse, unkrystallisirbare Substanz dar, die unter 100° erweicht; Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure verwandeln ihn in Chinon.

Chloroform wird durch Chromylchlorid in Chlorkohlenoxyd $COCl_2$ und Essigäther in Essigsäure und Aldehyd verwandelt.

Die HH. Tanret und Villiers haben in den Nussblättern einen krystallisirten Zucker, den Nucit $C_6 H_{12} O_6 + 2 H_2 O$ aufgefunden. Er bildet klinorhombische Prismen von der Dichte 1.54 bei 10°; er schmilzt bei 208°, reducirt alkoholische Kupferlösung nicht und ist nicht gährungsfähig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er weder Schleimsäure, noch Oxalsäure, sondern eine noch nicht untersuchte, unbeständige Substanz. Der Nucit steht dem Inosit sehr nahe.

---

129. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 185, Heft 2, 3.

Saytzeff, Alexander. Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan.

- Saytzeff, Michael. Synthese des Diallylcarbinols. S. 129.
- Kanonnikoff, J. und Saytzeff, Alexander. Ueber Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl mit Jodäthyl und Zink auf ameisensaures Aethyl. S. 148.
- Saytzeff, Michael und Alexander. Synthese des Allyldimethylcarbinols. S. 151.
- Sorokin, B. Synthese des Diallylmethylcarbinols. S. 169.
- Saytzeff, Alexander. Bemerkung über Bildung und Eigenschaften der in den vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen ungesättigten Alkohole. S. 175.
- Saytzeff, Michael. Synthese der Diallyloxalsäure. S. 183.
- Kanonnikoff, J. und Saytzeff, Mich. Zur Darstellung des Jodallyls und des Essigsäureanhydrids. S. 191.

Frerichs, F. Ueber einige neue Apparate für den Gebrauch im chemischen Laboratorium. S. 193.

Hilger, A. Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

- I. Mineral- und Gesteinsanalysen. S. 205.
- II. Die Braunkohlen des Bauersbergs bei Bischofsheim v. d. Röhn. S. 211.
- III. Mutschler, Dr. L. Ueber Cyclamin, Primulin und Primulacamphor. S. 214.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle:

Schmidt, Ernst, und Köppen, Rud. Zur Kenntniss des Veratrins S. 224.

Böhm, Jos. Ueber die Entwickelung von Sauerstoff aus grünen Zweigen unter ausgekochtem Wasser im Sonnenlicht. S. 248.

Wachendorff, Dr. Carl. Ueber einige Halogenderivate der isomeren Nitro toluole. S. 259.

Mohr, Fr. Scheinbar anomale Zersetzungen durch Kohlensäure. S. 286.

Hesse, O. Beitrag zur Kenntniss der Chinarinden. S. 296.

Derselbe. Beitrag zur Geschichte des Conchinins. S. 323.

Derselbe. Ueber den Milchsaft der Fruchtkapseln von Papaver Rhoeas. S. 329.

II. Journal für praktische Chemie.

Bd. 15, Heft 2, 3, 4.

Jörgensen, S. M. Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide (Fortsetzung). S. 65.

Puls, J. Ueber Metallglyceride. S. 83.

Hermann, R. Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe, so wie über Neptunium, ein neues Metall. S. 105.

Von den Velden, Dr. A. Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoësäuren. S. 151.

Kolbe, H. Darstellung von Jodwasserstoffsäure. S. 172.

Claesson, Peter. Ueber die Einwirkung des Natriummerkaptids auf Jodmethyl, Methylenjodid und Chloroform. S. 174.

Nilson, Dr. C. F. Ueber einige Chloroplatinate und über die Werthigkeit der seltenen Erdmetalle. S. 177.

Drechsel, Dr. E. Zur Volhard'schen Silberbestimmung. S. 191.

III. Dingler's polytechnisches Journal.

Bd. 223, Heft 4.

Bode, Friedr. Ueber Concentration von Schwefelsäure auf 60° B. und über Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparates (Fortsetzung). S. 393.

B) Beschreibung und kritische Vergleichung der Methoden zum Denitriren der nitrosen (Thurm-) Schwefelsäure S. 393. — 1) Kochtrommeln S. 397. — 2) Cascaden S. 400.

Riehn, W. Die Reinigung der Abgangswässer aus Zuckerfabriken. S. 402.

Winkler, Clemens. Zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure. S. 409.

Fischer, H. Auslaugeapparat. S. 415.

Hurter, Ferdinand. Beitrag zur Technologie des Chlorkalkes. S. 417.

I) Der Verlauf der Absorption des Chlorgases durch Kalkhydrat. S. 417.

a) Einfluss der Oberfläche und Schichthöhe des Kalkes. S. 418. b) Theorie des Verlaufs der Absorption. S. 420.

Weinlich, R. Ueber die Reparaturbedürftigkeit der Dampfkessel. S. 427.

Sattler, F. und Uelsmann, H. Zur Analyse des Eisen. S. 431.

Cech, C. O. Die Eisenhüttenwerke der österreichischen Staatseisenbahn im Banate. S. 432.

IV. Bulletin de la Société chimique de Paris.

T. XXVII, No. 5.

Vincent, Camille. Sur les réactions produites par la tri-méthylamine aqueuse sur les dissolutions métalliques. P. 194.

Cloez, S. Note sur la présence normale du cuivre dans le sang des animaux sauvages herbivores. P. 196.

De Clermont, P. Note sur l'action des sulfocyanates alcalins sur les chlorhydrates des alcalis de la série grasse. S. 198.

Cazeneuve, Paul et Caillol, O. Extraction rapide de la caféine. P. 199.

Jean, Ferd. et Pellet, H. Dosage du chrome par les liqueurs titrées. P. 200.
Jean, Ferd. et Pellet, H. Analyse par les liqueurs titrées d'un mélange de sulfates alcalins et de sulfates alcalino-terreux. P. 203.
Jean, Ferd. et Pellet, H. Titrage de l'acide oxalique et des oxalates. P. 204.
Petterson, O. et Ehman, G. Sur les poids atomique du sélénium. P. 205.
Nilson, L.-F. Sur l'atomicité des métaux des terres rares. P. 206.
Nilson, L.-F. Sur quelques chloroplatinates. P. 208.
Nilson, L.-F. Sur les chloroplatinates. P. 210.

V. Journal of the Chemical Society.

February.

Fairley, T. Study of Hydrogen Dioxide and of certain Peroxides, including Experiments to determine the Heat of Formation of the Oxygen-molecule (continued). P. 125.
Wright, C. R. A. The Alkaloïds of the Aconites: Part I. On the Crystallisable Alkaloïds contained in Aconitum Napellus. P. 148.
Hight, G. A. Notes on some Experiments made with a view to ascertaining the Practical Value of a Proposed Method of determining the Mineral Strength of Soils by means of Water Culture. P. 156.

VI. Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

T. IX, No. 1.

Sorokin. Ueber das Diallylmethylcarbinol. S. 8.
Saytzeff, A. Ueber Bildung und Eigenschaften der Alkohole der Reihe $C^n H^{2n} O$. S. 17.
Saytzeff, M. Ueber Diallyloxalsäure. S. 24.
Kanonnikoff und Saytzeff, M. Ueber die Darstellung von Jodallyl und Essigsäureanhydrid. S. 31.
Sabanejeff. Einwirkung von Zink auf organische Körper, welche Halogene enthalten. S. 32.

Preis-Ausschreibungen.

Société industrielle de Rouen. Programme des prix, proposés par la Société industrielle de Rouen pour être décernés en décembre 1877.

Conditions du Concours.

Dans la séance générale de décembre 1877, la Société industrielle de Rouen décernera des récompenses aux auteurs qui, sur le rapport des ses Comités, auront répondu d'une manière satisfaisante aux diverses questions énoncées ci-après.

Ces récompenses consisteront en médailles d'or (d'une valeur de 300 fr.), médailles de vermeil et d'argent. Toutefois, la Société pourra ajouter à ces récompenses une certaine somme en argent, lorsque l'importance des travaux méritera cette faveur.

Les Mémoires présentés au Concours devront être adressés à *M. le Président de la Société industrielle de Rouen*, *au plus tard le 1er octobre 1877*.

Tout concurrent conserve la faculté de prendre un brevet d'invention; mais la Société se réserve le droit de plublier en totalité ou en partie les travaux qui lui auront été adressés.

La Société ne restituera ni les Mèmoires ni les dessins qui seront envoyés au Concours; mais les auteurs pourront en pendre copie. Les modèles seuls sont rendus.

Les Mémoires ne devront pas être signés; ils seront revêtus d'une épigraphe et accompagnés d'un pli cacheté qui portera extérieurement l'épigraphe du Mémoire et contiendra intérieurement le nom, la qualité et l'adresse de l'auteur.

Programme des prix. Arts chimiques.

Prix H. Rondeaux.

I

Médaille de vermeil et 250 fr. au meilleur Mémoire traitant du bousage des mordants imprimés destinés à la teinture; comprenant l'historique de la question, l'étude du rôle que joue le boussage comme moyen de fixer les mordants sur le tissu, l'examen raisonné des substances pouvant remplacer la bouse dans l'opération du dégommage, la description avec plans et la discussion des appareils employés au bousage, et l'indication des progrès à réaliser.

Prix H. Rondeaux.

II

Médaille de vermeil et 250 fr. au meilleur Mémoire traitant du vaporisage des tissus imprimés, et principalement de ceux de coton; comprenant l'historique de la question, l'étude du rôle que joue le vaporisage dans la fixation des couleurs dites vapeur, la description avec plans et la discussion des apparails servant au vaporisage, et l'indication des progrès à réaliser.

III

Médaille d'or pour une substance pouvant remplacer l'albumine d'œufs dans toutes ses applications à l'impression des tissus et présentant une notable économie sur le prix de l'albumine.

IV

Médaille d'or pour une source nouvelle d'albumine obtenue, soit en extrayant cette substance de produits naturels non encore utilisés dans ce but, soit en transformant en albumine d'autres matières protéiques. Ces procédés d'extraction ou de transformation devront être appricables industriellement et fournir un produit comprenant tous les usages de l'impression.

V

Médaille d'argent pour un bleu minéral résistant aux acides, aux alcalis et au chlor, aussi vif que le bleu d'outremer et n'étant pas d'un prix plus élevé pour l'azurage, à intensité égale.

VI

Médaille de vermeil pour un nouveau noir vapeur aussi intense et aussi solide que le noir d'aniline, n'affaiblissant pas le tissu et pouvant s'imprimer avec toutes les autres couleurs sans qu'il y ait altération réciproque aux points de contact.

— Un noir à base d'aniline remplirait les conditions.

VII

Médaille de vermeil pur le meilleur procédé de noir d'aniline par teinture sur fils et tissus de coton n'altérant par le tissu.

VIII

Médaille d'argent pour une méthode de dosage volumétrique de la glycérine du commerce.

IX

Médaille de vermeil pour une laque foncée rouge ou violette obtenue avec les matières colorantes de la garance, soit naturelles, soit artificielles.

X

Médaille de vermeil pour un orange vif et solide ne coûtant pas plus cher que l'orange de chrome, ne noircissant pas par l'hydrogène sulfuré et pouvant être appliqué à l'albumine.

XI

Médallie d'or pour un vert transparent vif et intense, pouvant s'appliquer sur tissus de coton associé aux couleurs à l'alizarine et aussi solide que ces derniéres. Le prix devra en permettre l'emploi industriel.

XII

Médaille d'or pour la préparation industrielle de l'indigotine artificielle.

XIII

Médaille d'or pour une matière colorante bleue, solide, susceptible des mêmes applications et d'un prix moins élevé que l'indigo.

XIV

Médaille de vermeil pour un procédé permettant de fabriquer des pièces bleu d'indigo uni, depuis le bleu pâle jusqu'au bleu foncé, par un seule foulardage et en nuances aussi vives que le bleu cuvé.

XV

Médaille de vermeil pour un nouveau procédé permettant de fixer chimiquement le bleu d'indigo par vaporisage.

— La couleur obtenue devra être foncée, vive et chimiquement adhérente au tissu; ne diminuer que très-peu d'intensité par les lavages et des savonnages prolongés. De plus, elle devra pouvoir s'associer aux autres couleurs vapeurs.

XVI

Médaille de vermeil pour l'une ou l'autres des couleurs suivantes:

Rouge vif minéral;
Violet minéral foncé;
Vert minéral foncé;
Grenat plastique;
Rose vif minéral.

Ces couleurs devront être suffisamment résistantes à la lumière et aux agents chimiques, et réunir les conditions nécessaires pour une bonne application à l'albumine.

XVII

Médaille de vermeil pour un moyen nouveau de fixer les couleurs d'aniline, présentant sur l'albumine des avantages de solidité et de prix.

XVIII

Médaille de vermeil pour un épaississant nouveau remplaçant la gomme du Sénégal dans tous ses emplois et présentant une économie sur cette dernière.

XIX

Médaille de vermeil pour une substance fournissant un apprêt inaltérable à l'humidité et aussi économique que les apprêts à la fécule.

XX

Médaille d'or pour la production de l'ozone à l'état concentré.

— Jusqu'à présent on ne dépasse guère 200 à 250 milligrammes d'ozone par litre d'oxygène odorant; le prix serait accordé pour une proportion double d'ozone.

XXI

Médaille d'or pour un procédé industriel de préparation de l'ozone.

— Le prix de revient étant évalué à cinquante fois le prix du chlore à puissance de décoloration égale, par exemple sur l'indigo.

XXII

Médaille de vermeil pour une nouvelle application de l'ozone.

— On a principalement en vue la génération de matières colorantes ou l'emploi industriel de l'ozone dans le blanchiment.

XXIII

Médaille de vermeil pour la production économique de l'eau oxygénée.

— Le prix serait accordé pour un mode de production ne dépassant pas dix fois le prix du chlore à puissance de décoloration égale, par exemple sur l'indigo.

XXIV

Médaille de vermeil pour la production industrielle de l'oxygène par un procédé plus économique que les moyens connus.

XXV

Médaille d'or pour un moyen rapide et exact de déterminer le pouvoir réducteur d'une houille ou d'un charbon quelconque.

— Le pouvoir réducteur d'un combustible pouvant donner, par comparaison, des indications approximatives sur son pouvoir calorifique, on demande un mode d'essai remplaçant la réduction de la litharge (procédé Berthier) par celle d'un corps dont le produit de réduction pourrait être dosé par méthode volumetrique.

XXVI

Médaille de vermeil pour la découverte d'un emploi dans les arts métallurgiques ou céramiques des pyrites de fer désulfurées par le grillage.

— Les soudières de France produisent annuellement 60,000 T. de pyrites de fer grillées. Ces résidus, composés en majeure partie d'oxyde de fer très-fortement calciné, et dès lors insoluble dans l'eau et dans les acides, ne sont guère utilisés qu'en remblais.

XXVII

Médaille de vermeil pour une méthode de conditionnement des filés et tissus de coton, écrus, blanchis ou teints.

— Cette méthode devra permettre de doser, avec promptitude et précision, la quantité réelle de coton pur désséché à 100° contenue dans un poids donné de filés et de tissus.

XXVIII

Médaille de vermeil pour un Mémoire sur les meilleures mesures à prendre pour obtenir l'adoption d'une échelle aréométrique uniforme et invariable.

— On a principalement en vue les liquides compris entre les densités 1 et 2. (Voir la Note sur l'Aréomètre de Baume. Bulletin de la Société industrielle de Rouen, 1873, pages 53—61.)

XXIX

Médaille d'or pour un Manuel pratique d'essais chimiques, manuscrit ou imprimé, comprenant le dosage et l'évaluation centésimale en matière utile de la plupart des produits employés dans les industries de la teinture et de l'impression.

XXXIII

Médaille d'or pour un procédé de concentration ou de précipitation de l'azote et de l'acide phosphorique contenus dans les matières

fécales, urines, eaux vannes et eaux d'égouts, fournissant un engrais d'au moins 5 % d'azote et de 20 % d'acide phosphorique.

— Le prix de revient du kilogramme d'azote ne devra pas excéder 1 fr. 50, et celui du kilogramme d'acide phosphorique ne pas excéder 0 fr. 60.

Berichtigungen.

Heft 1, Seite 63, Zeile 17 v. o. lies: „alkalischer" statt „alkoholischer".
- 1, - 63, - 21 v. o. lies: „20 Gewichtstheile" statt „10 Gewichtstheile".
- 2, - 135, - 2 v. o. lies: „der" statt „die".
- 2, - 148, - 6 v. u. lies: „Silber" statt „Silbersalz".
- 2, - 206, - 24 v. o. lies: „$C_8H_{10}O_2$" statt „$C_8H_{10}O$".
- 3, - 284, - 12 v. u. lies: „Richtigkeit" statt „Richtigung".
- 4, - 311, - 24 v. o. lies: „$N(C_7H_7)(C_2H_5)_2 + C_2H_5J$" statt „$N(C_7H_7)(C_2H_5) + C_2H_5J$".
- 4, - 312, - 20 v. u. lies: „diese" statt „die".
- 4, - 315, - 3 v. o. lies: „mit Aether oder dergl." statt „mit Aether".
- 4, - 315, - 14 v. u. lies: „meine" statt „meiner".
- 4, - 394, - 8 v. o. lies: „HOC (ring: COOH; HO, OCH_3)" statt „HOC (ring: OCH; HO, OCH_3)".
- 4, - 395, - 15 v. o. lies: „C_6H_2 < COOH, OCH_3, OH, COH" statt „C_6H_2 < COOH, OCH_3, OH, COH".
- 4, - 395, - 17 v. u. lies: „C_9" statt „C_7".
- 4, - 395, - 16 v. u. lies: „4.08" statt „4.07".
- 4, - 398, - 21 v. o. lies: „$C_{10}H_{10}O_6$" statt „$C_{10}H_{11}O_6$".
- 4, - 398, - 1 v. u. lies: „C_6H_2 < $COOCH_3$, OCH_3, OCH_3, COOH" statt „C_6H_3 < $COOCH_3$, OCH_3, OCH_3, COOH".

Nächste Sitzung: Montag, 26. März.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 26. März 1877.

Vorsitzender: Hr. Ad. Baeyer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr A. W. Hofmann giebt der Freude der Versammlung Ausdruck, ihren Vice-Präsidenten Herrn Baeyer, den Vorsitzenden der heutigen Sitzung, auf seinem alten Platze in ihrer Mitte zu sehen und begrüsst zwei andere auswärtige Mitglieder, die Herren Dr. Trommsdorff und Professor Wallach, und zwei Gäste, Herrn Dr. Forster aus München und Herrn Dr. Drevermann aus Hörde.

Herr Tiemann verliest demnächst die weiter unten abgedruckten Protocolle der Vorstandssitzungen vom 12., 16. und 25. März.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Ludwig Schreiner, Georgen-Strasse 35, Berlin,

Friedrich von Heyden, Fabrikbesitzer, Leipziger-Strasse Villa 6, Dresden,

Dr. August Drevermann, Hoerde, Westfalen,

Johannes Kunz, Laboratorium der Academie, } Neuchâtel, Schweiz,
Georg Laquai, 4 Cité de l'Ouest, }

Max Petalozzi, Laboratoire de la faculté des sciences, Lyon,

And. Lipp, Assistent, }
Dr. A. v. Planta-Reichenau, }
Dr. Paul Tatarinoff, }
Victor Kodolányi, } Chemiches Laboratorium des Polytechnicum, München,
Conrad Bötsch, }
Hermann Marx, }
Wilhelm Merz, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. C. Preusse, Stabsarzt, Berlin, Liesen-Strasse 1 (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann),

Arthur Gossmann, 91 Meckenheimer-Strasse, Bonn (durch O. Wallach und L. Claisen),

Heinrich Erzinger, Chemische Fabrik von Frei-Herzog in Aarau (Schweiz) (durch Paul Liechti und Otto Lindt),

Carl Przibylla, Chemiker der Cementfabrik von A. Bernoully in Wildau bei Schöpfurt (durch M. Salzmann und G. Zierold),

Wilhelm Kalmann, Präparator an der k. k. techn. Hochschule, Wien (durch A. Bauer und H. Wichelhaus),

H. C. Stiefel, Dr. Thomas C. von Nuys, Chem. Instit., Strassburg, (durch R. Fittig u. H. Wichelhaus),

Oswald Senff, Calbe a. d. Milde, Altmark, Preussen (durch dieselben),

R. Steinmig, Hottingen bei Zürich (durch V. Meyer und G. Lunge),

Am Schlusse der Sitzung richtet der Vorsitzende freundliche Worte der Anerkennung und des Abschiedes an den mitunterzeichneten Secretär, welcher gegen Ende des April Berlin zu verlassen genöthigt sein wird.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

K. Heumann. Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 2. Liefg. Braunschweig 1877. (Vom Verf.).

Aug. Vierthaler. Trattato completo di Merciologia tecnica. 2 vol. Torino 1875. (Vom Verf.).

P. J. Meyer. Ueber das Glycocoll und seine Derivate. Inaug.-Dissert. Berlin 1877. (Vom Verf.).

H. Zwick. Das Wasserglas, seine Natur und seine Bedeutung für die Industrie und Technik. Zürich 1877. (Vom Verf.).

Aug. Vierthaler. Cenni storici sull' illuminazione (Sep.-Abdr. vom Verf.).

Derselbe. Infezione e mezzi disinfettanti. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

- Sulle attuali cognizioni chimiche del mare Adriatico.
- Discorso sopra lavori interessanti di Chimica nel 1874.
- Ricordi sull'Idrogeno. (Sep.-Abdr. vom Verf.)
- La collezione di oggetti d'esportazione in Rangoon. (Sep.-Abdr vom Verf.)
- Communicazioni del laboratorio chimico dell' J. R. Accademia di commercio et nautica. (Sep.-Abdr. vom Verf.)
- Cinnabro dei contorni di Laase. (Sep.-Abdr. vom Verf.)
- Un interressante deposito di sale commune lungo la costa della Barberia. (Sep.-Abdr. vom Verf.)
- La composizione delle fanghilie marine di Trieste.

Der Naturforscher No. 11, 12.

Allgemeine Chemikerzeitung, No. 12.

Im Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 186, No. 1.

Centralblatt für Agriculturchemie, März.

Chemisches Centralblatt No. 11, 12.

Deutsche Industriezeitung No. 11, 12.

Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie, XV. Jahrg. (1874) Jan., Febr., nebst Beilagen: der Marktbericht und Rathgeber in Feld, Stadt und Haus.

Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt, No. 3, 4.

American Chemist, vol. VII, No. 6.

Atti della R. Accademia dei Lincei; Anno CCLXXIV (1876/77). Transunti, vol. I, fasc. 1 e 2 (Decembre 1876, Gennajo 1877).

Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 6.

Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, t. IX, No. 2.
Journal of the Chemical Society, March.
Le Moniteur scientifique, Avril.
Revue scientifique No. 38. 39.

Durch Kauf:
Dingler's polytechnisches Journal, Heft 5.

Der Schriftführer: A. Oppenheim. Der Vorsitzende: Ad. Baeyer.

Protocoll der Vorstandssitzung vom 12. März 1877.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, A. Brüning, A. Franck, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Oppenheim, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Vogel, H. Wichelhaus.

1) Es wird eine Commission bestehend aus den Herren: A. Franck, A. W. Hofmann, A. Oppenheim, E. Schering und F. Tiemann ernannt, welche eine die Patentgesetzfrage betreffende Petition an den Reichstag redigiren soll.

2) Die nächste Vorstandssitzung wird auf Freitag, den 16. März 1877 angesetzt.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstandssitzung vom 16. März 1877.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, A. Franck, A. Geyger, C. Liebermann, A. Oppenheim, A. Pinner, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung legt die in derselben ernannte Commission das von ihr redigirte, an den Reichstag zu richtende Schreiben vor.

Es knüpft sich daran eine Discussion und es wird endlich mit zehn Stimmen gegen eine — die des Hrn. Liebermann, welcher sich gegen die §§ 4 und 5 des folgenden Schreibens erklärt — beschlossen, die Petition in folgender Fassung abzusenden:

„An den hohen Reichstag.

Petition des Vorstandes der deutschen chemischen Gesellschaft, die Patentgesetzvorlage betreffend.

Der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft, einer Vereinigung, welche in grosser Anzahl Männer, sowohl der Wissenschaft als auch der Industrie, umfasst, erlaubt sich, dem hohen Reichstage

einige Betrachtungen über das von der Reichsregierung vorgelegte Patentgesetz zu unterbreiten.

Angesichts der grossen Bedeutung, welche ein solches Gesetz für sämmtliche chemische Industrieen besitzt, ist der Regierungsentwurf in chemischen Kreisen und zumal im Vorstande der chemischen Gesellschaft des Oefteren Gegenstand eingehender Besprechungen gewesen. Diese haben, obschon dabei mannichfach verschiedene Auffassungen der Nebenfragen zu Tage getreten sind, gleichwohl gezeigt, dass in Bezug auf einige wenige Hauptfragen, welche theilweise die chemische Industrie vorwiegend berühren, eine nahezu vollständige Uebereinstimmung der Ansichten unter den Mitgliedern des Vorstandes obwaltet.

Diese Punkte sind die folgenden:

1) Bei der Ertheilung von Patenten für chemische Erfindungen sollte der Grundsatz festgehalten werden, dass einzig und allein die Methode der Darstellung eines chemischen Productes, nicht aber das Product selbst, Gegenstand des Patentes sein kann.

Motiv: Ein chemisches Produkt lässt sich auf verschiedenen Wegen und aus verschiedenen Materialien darstellen; die Patentirung des Productes selbst — welche nach dem Wortlaut der Regierungsvorlage nicht ausgeschlossen scheint — würde verhindern, dass später aufgefundene, verbesserte Verfahrungsweisen im Interesse des Publicums und der Erfinder zur Ausführung gelangen.

2) Bei der Erörterung der Zusammensetzung des Patenthofes hat der Vorstand schärfere Bestimmungen, die Zuziehung von Sachverständigen betreffend, vermisst. Seiner Ansicht nach müsste sowohl dem Patenthofe als auch dem Patentsucher das Recht zustehen, in jedem Stadium der Prüfung des Gesuches Sachverständige zuzuziehen.

Motiv: Die Unmöglichkeit, einen Patenthof zusammenzusetzen, dessen Mitglieder das ganze Gebiet der Industrie beherrschen.

3) Nach dem Wortlaut des Gesetzentwurfes *können* Beschreibungen der gewährten Patente und die dazu gehörigen Zeichnungen veröffentlicht werden. Nach der Ansicht des Vorstandes *muss* diese Veröffentlichung binnen einer gewissen Frist erfolgen.

Motiv: Es liegt im Interesse der Fortentwickelung der Industrie, dass die neupatentirten Erfindungen ohne Ausnahme leicht und schnell zur allgemeinsten Kenntniss gelangen.

4) Die von dem Gesetzentwurf angenommene Dauer des Patentes von 15 Jahren, welche dem Vernehmen nach von verschiedener Seite als zu lang beanstandet wird,

scheint dem Vorstande nach Erwägung aller Umstände eine durchaus angemessene zu sein.

Motiv: Die Erfahrungen in den Staaten mit älterer Patentgesetzgebung haben gezeigt, dass eine kürzere Patentdauer die Interessen der Erfinder in vielen Fällen beeinträchtigt, ohne dem Publicum Vortheile zu bieten.

5) Der Vorstand kann sich mit dem im Gesetzentwurf vorgesehenen Licenzprincip nicht einverstanden erklären.

Motiv: Ein Eingriff in Eigenthumsrechte, wie er durch den Licenzzwang bedingt wäre, würde die wesentliche Grundlage des ganzen Patentgesetzes in Frage stellen.

Der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft erlaubt sich, die Aufmerksamkeit des hohen Reichstages auf die vorstehenden Punkte zu lenken und ehrerbietigst die Bitte um geneigte Berücksichtigung derselben auszusprechen."

Das Bureau wird beauftragt, die Petition im Namen des Vorstandes zu zeichnen und einmal unter Innehaltung des Instanzenweges dem Präsidenten des Reichstages, Herrn von Forkenbeck zu überreichen, ein Duplicat aber dem Vorsitzenden der Patent-Commission des Reichstages, Herrn von Unruh direct zuzustellen.

Das Schreiben soll gedruckt und ein gedrucktes Exemplar jedem Reichstagsmitgliede übersendet werden.

2) Dem Redacteur werden 500 Rm. für Anfertigung des Registers vom Jahrgang 1876 der Berichte bewilligt.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstandssitzung vom 25. März 1877.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Baeyer, R. Biedermann, A. Franck, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Oppenheim, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, E. Schering, F. Tiemann, H. Trommsdorff.

1) Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung erklärt Hr. Liebermann, dass er bei dem Verlesen des Protocolls der vorletzten Sitzung (vom 12. März 1877) unterlassen habe, zu beantragen, dass in diesem Protocoll sein principielles Nichteinverstandensein mit der Absendung der Petition des Vorstandes an den Reichstag noch nachträglich erwähnt werde.

2) Die mit den Vorarbeiten für die Anfertigung eines General-Registers über den Inhalt der ersten zehn Bände der Berichte betraute Publications-Commission wird beauftragt, diese Vorarbeiten nach Möglichkeit zu beschleunigen, zumal aber mit einer für die Lösung

dieser Aufgabe geeigneten Persönlichkeit in Verhandlung zu treten und dem Vorstande über diese Angelegenheit und besonders über den Kostenpunkt in Bälde Bericht zu erstatten.

3) Der Vorsitzende berichtet, dass das Münchener Local-Comité für die Errichtung eines Liebig-Denkmals mittelst Schreibens vom 19. März den Vorstand benachrichtigt habe, dass es dem Vorschlage desselben vom 15. November vorigen Jahres, die Wahl einer Executiv-Commission betreffend, unter der Bedingung zustimme, dass eine die Geschäftsführung dieser Commission regelnde Instruction zwischen dem Münchener Local-Comité und dem Vorstande der deutschen chemischen Gesellschaft zuvor vereinbart werde.

Ein zu diesem Ende von dem Münchener-Comité übersandter Entwurf wird im Wesentlichen gut geheissen. Es wird jedoch für einzelne Paragraphen eine veränderte Fassung vorgeschlagen, welche dem Münchener Comité mitgetheilt werden soll.

4) Das vorstehende Protocoll wird genehmigt.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

130. Moritz Traube: Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien.

Zweiter Nachtrag.

(Eingegangen am 23. März.)

Durch die von mir beobachtete Thatsache (diese Berichte VII, S. 876), dass bei Ausschluss der Luft die Vermehrung der Hefe in Eiweissstoffe enthaltenden Nährlösungen quantitativ geringer ist und der Zucker nicht so vollständig zersetzt wird, als bei Zutritt der Luft war ich zu der Folgerung gelangt (ebendaselbst S. 887), die Behauptung Pasteur's, dass die Hefe bei Ausschluss der Luft Sauerstoff aus dem Zucker entnehmen, sei unrichtig, denn sonst müsste die Hefe sich so lange ungestört vermehren können, als noch Zucker vorhanden ist.

Hierauf entgegnete Pasteur in der Sitzung der französischen Akademie vom 22. Februar 1875, meine Versuche wären nicht beweisend, da ich mit unreiner Hefe gearbeitet hätte. Er habe mehrere Liter zuckerhaltigen Hefewassers durch einige Tropfen reiner Hefeaussaat bei Ausschluss der Luft zu vollständiger Vergährung gebracht.

Diese Versicherung steht jedoch mit den späterhin in seinem klassischen Werke (Etudes sur la bière 1876, p. 234—241) ausführlich

mitgetheilten Versuchen nicht in Uebereinstimmung. Auch bei Anwendung reiner Hefe war die Vermehrung derselben und mit ihr die Vergährung des Zuckers um so unvollständiger, je sorgfältiger die Luft ausgeschlossen war. Hätte Pasteur statt einer 5 procentigen Zuckerlösung eine solche von 10 pCt., wie ich angewandt, so wäre selbstverständlich noch mehr Zucker unzersetzt geblieben.

Ich bin also wohl berechtigt, die Versuche Pasteur's nicht als eine Widerlegung, sondern als eine wegen der Reinheit der angewandten Hefe doppelt werthvolle Bestätigung meiner Beobachtungen anzusehen und mich einer Wiederholung der Experimente überhoben zu halten.

Dagegen fand ich mich veranlasst, die Frage, ob Hefe sich in sauerstoffgasfreien Medien vermehren könne, einer nochmaligen Prüfung zu unterwerfen. Eine nähere Erwägung hatte mich nämlich zweifelhaft gemacht, ob ein blosser Quecksilberverschluss (wie ihn Pasteur und ich bei den betreffenden Versuchen angewandt hatten) hinreichend sei, das Eindringen von Sauerstoff im Gefässe, die eine wässrige Lösung enthalten, vollständig zu hindern. Die Innenwand solcher Gefässe und der damit verbundenen Gasableitungsröhren sind namentlich dann, wenn die Flüssigkeiten gekocht wurden, mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht überzogen, die eine zwar langsame, aber bei der langen Dauer der Versuche nicht ausser Acht zu lassende Gasdiffusion wohl vermitteln könnte. Ich schmolz deshalb die die Culturen enthaltenden Glasröhren zu, nachdem ich die Nährflüssigkeiten, bestehend aus Hefeabkochung und Invert-Zucker, durch Kochen mit Indigolösung und Soda von jeder Spur Sauerstoffgas befreit, die Hefe unter Ausschluss der Luft mit ausgekochtem Wasser übergossen und einen Tropfen davon, ebenfalls unter Ausschluss der Luft, in die Nährlösung hineingebracht hatte. Alle diese Operationen wurden in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt [1]). Das Resultat war dasselbe wie in meinen früheren Versuchen: Starke Trübung der ursprünglich klaren Lösungen und Bildung eines beträchtlichen Niederschlags, der sich, mikroskopisch untersucht, als Hefe erwies.

So ist denn die überraschende und physiologisch höchst bedeutsame Entdeckung Pasteur's über alle Zweifel hinaus festgestellt, dass es Organismen giebt, die ohne freien Sauerstoff leben können.

[1]) Ich glaube, die schärfste Kritik wäre ausser Stande, an dieser Methode einen Mangel zu entdecken. Die Lösungen waren entweder gar nicht oder nur äusserst schwach gebläut (freier Sauerstoff hätte nur in dem Falle vorhanden sein können, wenn eine dem ganzen Indigogehalt entsprechende, tiefe Bläuung eingetreten wäre). Oeffnete man die Röhre nach mehreren Wochen, so trat sofort tiefe Bläuung der Lösungen von oben herab ein. Von Anfang der Versuche bis zu Ende war jede Mitwirkung freien Sauerstoffs ausgeschlossen.

Aber nicht allen Nährlösungen gegenüber verhält sich die Hefe in gleicher Weise. In einer mineralischen Nährlösung, die keine Eiweissstoffe, sondern ausser Zucker nur Salze, und zwar ein (weinsaures) ammoniaksalzsaures phosphorsaures Kali und schwefelsaure Magnesia, (die nach den ausgezeichneten Untersuchungen Ad. Mayer's wichtigsten mineralischen Nährstoffe der Hefe) enthält [1]), und in der bei Zutritt der Luft die Hefe vortrefflich gedeiht, erfährt bei deren Ausschluss eine minimale Hefeaussaat nicht die geringste Vermehrung.

In allen 6 Versuchen, angestellt mit 3 verschiedenen, durch Controllversuche als sehr keimkräftig erwiesenen Aussaaten, blieben die Lösungen in den zugeschmolzenen Röhren vollkommen klar [2]).

Als man einige Wochen später zwei der Versuchsröhren öffnete, zeigte sich in beiden kein erhöhter Gasdruck und in der einen die Keimkraft der Aussaat erloschen, während in der anderen nach einigen Tagen lebhaftes Wachsthum und intensive Gährung eintrat.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in mineralischen Nährlösungen die Hefe selbst bei Gegenwart von Zucker ohne Sauerstoff nicht vegetiren kann [3]) — ein neuer, diesmal directer Beweis gegen die Behauptung Pasteur's, dass die Hefe den zu ihrer Vermehrung nöthigen Sauerstoff bei Ausschluss der Luft aus dem Zucker beziehen könne. —

Pasteur war demnach nicht berechtigt, meine Einwürfe gegen seine Theorie für widerlegt zu erklären.

Bei späterer ausführlicherer Mittheilung vorstehend kurz skizzirter Versuche, die erfolgen soll, sobald einige hierher gehörige, noch im Gange befindliche Experimente beendet sind, werde ich auf die bereits vor nahe 20 Jahren von mir veröffentlichte Theorie der Fermentwirkungen (1858 Berlin, Ferd. Dümmler) zurückkommen, die ohne

---

[1]) Kalksalze, die zur Ernährung nicht unbedingt erforderlich sind, wurden ausgeschlossen, damit man mit völlig klaren Lösungen operiren konnte.

[2]) Beiläufig erwähnt, bedürfen, wie mich der Versuch belehrte, auch die Fäulnissbakterien (bact. termo), die die Eiweisskörper unter Ammoniakentwickelung zerlegen, zu ihrem Wachsthum des freien Sauerstoffs. Sie können sich in Hefeabsud (einem sonst sehr geeigneten Nährmaterial für diese Organismen) bei vollkommenem Ausschluss der Luft nicht vermehren.

[3]) Wesshalb die Hefe gerade bei Gegenwart von Hefeabsud, bezw. Eiweissstoffen, den zu ihrer Vermehrung sonst nöthigen freien Sauerstoff entbehren kann, mag vorläufig unerörtert bleiben. Hoffentlich geben weitere Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, darüber Aufschluss. Jedenfalls hatte ich Recht, den Eiweissstoffen eine wesentliche Rolle bei dem überraschenden Phänomen zuzuschreiben.

Aber ich war, wie ich hier gleich bemerken muss, zu weit gegangen mit der Behauptung, dass bei Abwesenheit von Sauerstoff die Eiweisskörper allein es sind, auf deren Kosten die Hefe wächst. In reinem Hefewasser entwickelt sich, wie mich der directe Versuch lehrte, die Hefe bei Ausschluss der Luft nicht. Es ist auch dann unbedingt Zucker nöthig.

mit einer bis jetzt bekannten Thatsache in Widerspruch zu stehen, nicht nur die Gährungserscheinungen auf theils bekannte, theils neu ermittelte Erscheinungen zurückführt, sondern auch das Verständniss vitaler Vorgänge in höheren Organismen zu ermöglichen geeignet ist [1]).

Breslau, März 1877.

---

131. Rudolph Fittig: Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.

(Eingegangen am 20. März.)

I. Beiträge zur Kenntniss der sogenannten ungesättigten Verbindungen.

1) Ueber die Säuren im Römisch-Kamillenöl.

Bd. IX, S. 1195 dieser Berichte habe ich mitgetheilt, dass nach den Versuchen des Hrn. H. Kopp die durch Verseifung von Römisch-Kamillenöl erhaltenen Säuren durch fractionirte Destillation zerlegt werden können in eine bei 160° siedende Fraction, die beim Abkühlen flüssig bleibt und in zwei schön krystallisirende Säuren Angelicasäure (Schmp. 45—45°.5, Siedep. 185°) und Tiglinsäure (Schmp. 64°.5—65°, Siedep. 198°.5). Die fortgesetzte Untersuchung hat ergeben, dass das bei ungefähr 160° aufgefangene Destillat im Wesentlichen aus Isobuttersäure besteht, die durch Destillation, Ueberführung in das sehr charakteristische Calciumsalz u. s. w. leicht erkannt und rein dargestellt werden konnte. Die nur durch Destillation gereinigte Säure enthält noch eine kleine Menge einer wasserstoffärmeren Säure, welche das in der vorigen Mittheilung erwähnte Verhalten bei der Destillation zeigt und unzweifelhaft Methacrylsäure ist. Andere Säuren und namentlich Valeriansäure waren in unserem Oel nicht oder wenigstens nicht in nachweisbarer Menge enthalten, denn bei fortgesetzter fractionirter Destillation wurden alle zwischen den Hauptbestandtheilen aufgefangenen Fractionen so klein, dass die weitere Fractionirung nicht mehr möglich war. In Bezug auf die beiden festen Säuren hat seitdem Demarçay (Compt. rend. 83, 906) die interessante Beobachtung gemacht, dass die Angelicasäure durch Einwirkung von Wärme oder conc. Schwefelsäure in die isomere Tiglinsäure übergeht, er schliesst daraus, dass im Römisch-Kamillenöl nur Angelicasäure enthalten und

---

[1]) Herr Hoppe-Seyler hat vor Kurzem (Archiv für d. ges. Physiol. Bd. 12, S. 1) ohne hierbei auf mich Bezug zu nehmen, eine Theorie der Gährung veröffentlicht, die in ihren wesentlichsten Theilen eine höchst auffallende Aehnlichkeit mit der von mir aufgestellten Theorie zeigt. Es ist dies um so befremdlicher, als ich in meinen seit 1874 erschienenen Abhandlungen über Gährung wiederholt auf meine ältere Arbeit hingewiesen, sogar mehrfach kurze Auszüge davon gegeben habe (u. A. diese Ber. VII, S. 884 und 886) und Herrn Hoppe-Seyler auch die Tagesliteratur eines von ihm bearbeiteten Gegenstandes unmöglich ganz fremd geblieben sein kann. Hoffentlich hält er es für seine Pflicht, diese Angelegenheit in's Klare zu stellen.

unsere Tiglinsäure erst durch die fractionirte Destillation gebildet worden sei. Wir können die angeführte Thatsache vollkommen bestätigen. Wird reine Angelicasäure mehrere Tage am Rückflusskühler im Sieden gehalten, so geht sie nahezu vollständig in die isomere Tiglinsäure über. Dabei beobachtet man, wenn man immer nach mehrstündigem Kochen erkalten und einige Zeit stehen lässt, dass anfänglich eine nach dem Erkalten flüssige Masse bleibt, aus der sich allmählich einige Krystalle von Angelicasäure abscheiden, während der Rest flüssig bleibt, dann kommt ein Moment, wo beim Erkalten und beliebig langem Stehen die ganze Masse flüssig bleibt; wird das Kochen jetzt fortgesetzt, so scheiden sich beim Erkalten wieder Krystalle ab, aber diese bestehen jetzt aus Tiglinsäure und schliesslich, wenn die Umwandlung vollständig ist, erstarrt beim Erkalten die ganze Masse wieder. Hieraus folgt, dass ein Gemenge der beiden festen Säuren in einem bestimmten Verhältniss bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein muss. Wir haben dieses Verhältniss nicht ganz genau ermittelt, aber gefunden, dass wenn gleiche Quantitäten der beiden reinen Säuren zusammengeschmolzen werden, die Masse beim Erkalten und längerem Stehen flüssig bleibt und nur eine ganz geringe Menge von Tiglinsäure abscheidet. Dieses Verhalten trotz der nahe liegenden Siedepunkte ist es, welches die scharfe Trennung der beiden Säuren auf die früher von uns angegebene Weise ermöglicht.

Gegen die Annahme von Demarçay, dass in dem Oel keine Tiglinsäure enthalten sei, sprechen übrigens eine Anzahl von uns beobachteter Thatsachen. Destillirt man nach der Verseifung und Entfernung der Alkohole die mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung unter häufiger Erneuerung des abdestillirenden Wassers, so gehen anfänglich mit den Wasserdämpfen nur Oeltropfen über, später aber scheiden sich im Destillate direct Krystalle von reiner Tiglinsäure ab. Es ist nicht anzunehmen, dass diese unter den obwaltenden Versuchsbedingungen — starke Verdünnung und Vermeidung eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure — sich aus der Angelicasäure gebildet habe. Um noch schärfere Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage zu erhalten, hat Hr. Julius Köbig auf meine Veranlassung die von Demarçay versuchte, aber nur unvollständig ausgeführte directe Trennung der einzelnen Bestandtheile des Römisch-Kamillenöles durch fractionirte Destillation wiederholt und gefunden, dass man den unter 210° siedenden Theil des Oeles auf diese Weise in 4 nahezu constant siedende Hauptbestandtheile zerlegen kann. Der erste, bei 147—148° siedende Bestandtheil, der seiner Quantität nach der geringste war, enthielt ausser einem zusammengesetzten Aether noch eine gewisse Menge eines Kohlenwasserstoffs. Bei der Verseifung lieferte er nur eine einzige Säure, Isobuttersäure.

Der zweite Hauptbestandtheil siedete constant bei 177—178°.

Die Analyse ergab die Formel $C_9 H_{16} O_2$. Bei der Verseifung bildete sich nur Angelicasäure und ein bei 105—110° siedender Butylalkohol, der bis jetzt nicht genauer untersucht ist.

Der dritte Hauptbestandtheil, Siedep. 200—201° und der vierte, Siedep. 204—205°, konnten der Nähe ihrer Siedepunkte wegen nicht vollständig von einander getrennt werden. Beide gaben bei der Analyse Zahlen, die genau für die Formel $C_{10} H_{18} O_2$ passten. Bei der Verseifung lieferten beide Fractionen ein Gemenge von Angelicasäure und Tiglinsäure, die in beiden Fällen vermittelst ihrer Calciumsalze von einander getrennt wurden [1]). Dabei wurde aus der Fraction 200—201° nur eine sehr geringe Menge Tiglinsäure, aber sehr viel Angelicasäure, aus der Fraction 204—205° aber umgekehrt sehr viel Tiglinsäure und wenig Angelicasäure erhalten. Der aus beiden Fractionen erhaltene, bis jetzt nicht näher studirte Alkohol, siedete bei 130—135°. Die über 210° siedenden Theile hat Hr. Köbig noch nicht genauer untersucht. Wenn bei der Destillation der Aether, wie Demarçay besonders hervorhebt, keine Veränderung der Säuren stattfindet, so beweisen diese Beobachtungen das Vorkommen der Tiglinsäure im Römisch-Kamillenöl. Gehen aber auch die Aether der Angelicasäure bei der Destillation in die der Tiglinsäure über, so lässt sich die Frage auch auf diese Weise nicht mit Sicherheit entscheiden. Dass diese Umwandlung übrigens bei der Verseifung und bei der Destillation mit den Wasserdämpfen nicht stattfindet, beweist die Thatsache, dass die Fraction 177—178° nur Angelicasäure liefert.

Hr. A. Isenbeck hat das genaue Studium der Additionsprodukte aus den beiden isomeren Säuren übernommen. Die bisherigen Versuche haben folgende Resultate ergeben. Werden die beiden Säuren in wasserfreien Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung mit der theoretischen Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, versetzt, so erfolgt die Einwirkung bei beiden nur langsam und erst nach 1½tägigem Stehen war die Farbe des Broms nahezu verschwunden. Dabei entwickelte sich in beiden Fällen etwas Bromwasserstoff. Als die Lösungen darauf der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden, blieb bei der Tiglinsäure ein ganz festes Dibromid zurück, dessen Quantität nahezu der theoretischen entsprach. Bei dem Versuch mit der Angelicasäure aber blieb als Rückstand ein dicker Brei, der nicht vollständig fest wurde und der mit Papier abgepresst, nur 65 pCt. von der theoretischen Menge an festem Dibromid hinterliess. Die festen Dibromide aus beiden Säuren besassen nach dem Umkrystallisiren aus

[1]) Das Calciumsalz der Tiglinsäure ist im Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter als in kaltem, löslich, das der Angelicasäure ist in kaltem Wasser äusserst leicht löslich. Wird aber die kalte conc. Lösung nur auf 50—60° erwärmt, so erstarrt sie vollständig von ausgeschiedenem Salz, welches sich beim Erkalten wieder klar auflöst.

Schwefelkohlenstoff den gleichen Schmelzpunkt (83—83°.5) und zeigten auch in ihren sonstigen Eigenschaften keine Verschiedenheiten. Dadurch werden die Angaben von Demarçay bestätigt, aber es bleibt noch zu entscheiden, was der flüssig bleibende Theil des aus Angelicasäure entstehenden Produktes ist.

Mit Bromwasserstoff verbinden sich beide Säuren ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur direct. Sie lösen sich in rauchender, bei 0° gesättigter Säure leicht auf. Unter den gleichen Verhältnissen (gleiche Quantitäten von beiden Säuren und von Bromwasserstoffsäure) begann die Tiglinsäurelösung am 4. Tage, die Angelicasäurelösung dagegen erst am 10. Tage feste Additionsprodukte abzuscheiden. Diese wurden durch Glaswolle abfiltrirt, abgesogen und, nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Beide besassen dann die gleichen Eigenschaften, bildeten farblose, durchsichtige monokline Tafeln und schmolzen bei 66—66°.5. Zeigen die weiteren Versuche, dass auch diese einfach gebromten Säuren identisch sind, so liegt hier ein Isomerieverhältniss vor, welches besonders von dem Gesichtspunkte aus, der diese ganze Untersuchung veranlasst hat (s. diese Ber. IX. 119) im höchsten Grade interessant ist und das eingehendste Studium verlangt.

2) Ueber die Beziehungen zwischen Fumarsäure und Maleïnsäure und zwischen Citraconsäure und Mesaconsäure. Von A. Landolt und R. Fittig.

In der vorigen Mittheilung (diese Ber. IX, 1191) haben wir erwähnt, dass die Maleïnsäure und die Fumarsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure dieselbe Brombernsteinsäure geben, dass die Vereinigung aber nur bei der Maleïnsäure bei gewöhnlicher Temperatur, bei der Fumarsäure dagegen erst bei 100° stattfindet. In gleicher Weise verhalten sich, wie wir auch bereits mitgetheilt haben, die Citraconsäure und die Mesaconsäure. Beide liefern die gleiche Brombrenzweinsäure, aber die Citraconsäure bei gewöhnlicher Temperatur, die Mesaconsäure erst beim Erhitzen in Röhren. Das Gleiche findet bei der Vereinigung mit Salzsäure statt. Citraconsäureanhydrid löst sich in gewöhnlicher rauchender Salzsäure leicht auf und wenn man diese Lösung längere Zeit in verschlossenen Gefässen stehen lässt, so scheidet sich allmählich Chlorbrenzweinsäure in blätterigen Krystallen ab. Diese schmelzen constant bei 129°, sind also unzweifelhaft identisch mit der Säure, welche Swarts durch Erhitzen von Mesaconsäure mit rauchender Salzsäure auf 160° erhielt (Schmp. 129—130°). Sie lassen sich aus Wasser umkrystallisiren, zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler leicht in Methacrylsäure, Kohlensäure und Salzsäure.

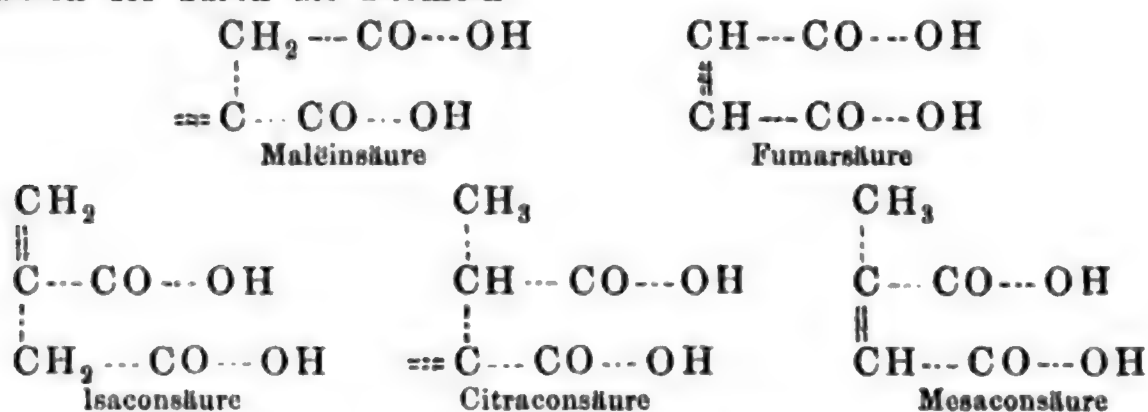
Nachdem diese Versuche festgestellt hatten, dass die Mesaconsäure mit den Wasserstoffsäuren nicht, wie Swarts glaubte, eigene, von

den aus Citraconsäure entstehenden verschiedene Additionsprodukte liefert, war es von Wichtigkeit, die Versuche von Kekulé über die Anlagerung von Brom zu wiederholen und die aus den beiden Säuren entstehenden Dibrombrenzweinsäuren sorgfältig mit einander zu vergleichen. Bekanntlich sind von mehreren Chemikern in der letzten Zeit Zweifel an der Richtigkeit der Angaben von Kekulé ausgesprochen. Diese Zweifel sind nicht begründet; Kekulé's Beobachtungen sind vollständig genau, die Citradibrombrenzweinsäure ist durchaus verschieden von der Mesadibrombrenzweinsäure. Wir haben die Säuren nach Kekulé dargestellt. Dabei findet, worauf Kekulé schon aufmerksam macht, die gleiche Verschiedenheit wie bei der Anlagerung von Bromwasserstoff statt, die Citraconsäure vereinigt sich leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom, die Mesaconsäure erst in der Wärme. Beide gebromte Säuren lassen sich durch Umkrystallisiren leicht in harten, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Die Citradibrombrenzweinsäure schmilzt genau bei 150° und zersetzt sich gegen 165—170°, die Mesadibrombrenzweinsäure schmilzt erst bei 170° unter Zersetzung. Löslichkeitsbestimmungen ergaben, dass die Citrasäure in Wasser nahezu doppelt so leicht löslich ist, als die Mesasäure. Beide Säuren spalten sich beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler und geben die gleiche Brommethacrylsäure neben Kohlensäure und Bromwasserstoff, aber die Mesasäure, wie es scheint, langsamer als die Citrasäure.

Die Analogie im Verhalten der Maleïnsäure und Fumarsäure und der Citraconsäure und Mesaconsäure ist, wie man sieht, eine vollständige. Die gleich zusammengesetzten Säuren geben mit Brom verschiedene, mit Wasserstoff [1]) und Wasserstoffsäuren aber die gleichen Additionsprodukte. Diese Thatsachen lassen sich, wie wir glauben, auf keine Weise erklären, wenn man an dem Dogma festhält, dass in den ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome immer mehrfach gebunden sind, sie zwingen zu der Annahme, dass ausserdem auch Verbindungen existenzfähig sind, bei denen, wie im Kohlenoxyd, die Valenzen einzelner Kohlenstoffatome nicht sämmtlich ausgeglichen sind, denn dass die Hypothese der Polymerie, welche von verschiedenen Forschern und neuerdings wieder von Markownikoff aufgestellt ist, welche übrigens bei der Fumarsäure und Maleïnsäure auch schon durch Dampfdichte-Bestimmungen widerlegt ist, zur Erklärung nicht ausreicht, ergiebt sich bei etwas genauerer Betrachtung von selbst. Ebensowenig ist die Annahme zulässig, dass beim Erhitzen mit Wasserstoffsäuren die Mesaconsäure zunächst in Citraconsäure

[1]) Wir haben, ehe die Arbeit von Markownikoff publicirt war, auch in Bezug hierauf die Versuche von Kekulé wiederholt und seine Angaben richtig gefunden.

übergehe, denn unter den obwaltenden Verhältnissen findet gerade umgekehrt die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure statt. Man braucht eine mit conc. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure versetzte Lösung von Citraconsäure nur einzudampfen, um sie vollständig in Mesaconsäure zu verwandeln. Nimmt man aber an, dass den isomeren Säuren die durch die Formeln



ausgedrückte Constitution zukommt, so erklären sich alle bis jetzt beobachteten Thatsachen von selbst. Man sieht, dass durch die Anlagerung von Brom verschiedene, durch die Anlagerung von Wasserstoff identische Produkte entstehen müssen und dass durch die Vereinigung mit Brom- oder Chlorwasserstoff die gleichen Körper entstehen können. Eben so leicht verständlich ist es, dass die Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure beim Kochen mit Wasser dieselben Spaltungsprodukte liefern und auch dafür, dass die Mesaconsäure so ungleich schwerer als die Citraconsäure Additionsprodukte liefert, ergeben die Formeln eine genügende Erklärung. So lange wir die Thatsachen in so einfacher, ungezwungener Weise erklären können, brauchen wir, nach unserer Meinung, die von van't Hoff[1]) zur Erklärung dieser Isomerie aufgestellten Hypothesen noch nicht. In scheinbarem Widerspruch mit unserer Auffassung steht die Existenz von zwei Brommaleïnsäuren aber die Isobrommaleïnsäure ist unzweifelhaft Bromfumarsäure, die Dibrommaleïnsäure Dibromfumarsäure und die Dioxymaleïnsäure Dioxyfumarsäure. Wir werden versuchen, dafür Beweise zu liefern.

3) Ueber die Additionsprodukte der Zimmtsäure. Von F. Binder.

Die in der vorigen Mittheilung kurz erwähnten Verbindungen: Bromhydrozimmtsäure und Jodhydrozimmtsäure sind, wie die genauere Untersuchung gezeigt hat, identisch mit den Säuren, welche Glaser (Ann. 147, 96) durch Einwirkung von Wasserstoffsäure auf die Phenylmilchsäure erhalten hat. Diese Additionsprodukte zeigen in mehrfacher Hinsicht ein sehr interessantes Verhalten. Schon Glaser hat auf ihre Unbeständigkeit hingewiesen, aber seine Angaben gaben kein ganz klares Bild von dem Verhalten derselben.

[1]) La chimie dans l'espace p. 33.

Die Bromhydrozimmtsäure, welche bei 137—138° ohne Zersetzung schmilzt, beginnt bei 143° sich unter Gasentwicklung zu zersetzen und wenn man sie in einem Paraffinbade längere Zeit auf eine 150° nicht übersteigende Temperatur in einem langsamen Luftstrom erhitzt, spaltet sie sich nahezu quantitativ in Bromwasserstoff und Zimmtsäure. Dabei treten Nebenprodukte in nachweisbarer Quantität nicht auf.

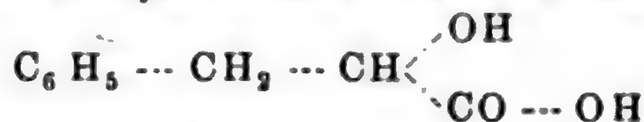
Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich ebenfalls leicht, aber dabei finden neben einander zwei verschiedene Reactionen statt. Ein Theil wird unter einfacher Abspaltung der Bromwasserstoffsäure in Zimmtsäure zurückverwandelt, in einem anderen Theil aber wird das Brom gegen Hydroxyl ausgetauscht und es entsteht eine Phenylmilchsäure, die identisch mit der von Glaser beschriebenen ist. Die letztere Reaction ist die vorherrschende, denn aus 8 Gr. Bromhydrozimmtsäure bildeten sich beim Kochen mit der zehnfachen Menge Wasser nur 2 Gr. Zimmtsäure. Danach haben sich 30 pCt. der angewandten Säure in Zimmtsäure und 70 pCt. in Phenylmilchsäure verwandelt. Andere Produkte als diese beiden treten bei der Reaction nicht auf. Da die Trennung der leicht löslichen Phenylmilchsäure von der Zimmtsäure nicht die geringste Schwierigkeit bietet, liefert diese Zersetzung die geeignetste Methode zur Darstellung der Phenylmilchsäure. — Die Jodhydrozimmtsäure verhält sich beim Kochen mit Wasser der gebromten Säure ähnlich, aber hier ist die Spaltung in Zimmtsäure und Bromwasserstoff vorherrschend und es bilden sich nur relativ kleine Mengen von Phenylmilchsäure.

Am interessantesten aber ist das Verhalten der beiden Additionsprodukte gegen Basen. Uebergiesst man die Bromhydrozimmtsäure, um den Einfluss der bei der Reaction etwa frei werdenden Wärme zu beseitigen, mit dem zehnfachen Gewicht Wasser und fügt jetzt kohlensaures Natrium in fester Form oder in wässriger Lösung bis zur alkoholischen Reaction hinzu, so tritt augenblicklich milchige Trübung ein und in wenig Augenblicken hat sich auf der Oberfläche eine farblose Oelschicht angesammelt, die chemisch reines Styrol ist. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff destillirte vollständig zwischen 144° und 144,5° (Quecksilber ganz im Dampf) über. Diese Zersetzung ist indess nicht die einzige. Aus der alkalischen, vom Styrol getrennten Lösung scheidet Salzsäure eine kleine Menge Zimmtsäure ab (aus 5,5 Gr. Bromhydrozimmtsäure wurden jedoch nur 0,2 Gr. Zimmtsäure erhalten) und aus dem Filtrat lässt sich mit Aether eine gewisse Menge Phenylmilchsäure ausziehen. Man kann vermittelst dieser Reactionen also ohne Anwendung von Wärme, ja bei 0°, die Zimmtsäure in Styrol verwandeln. Die Reindarstellung der Bromhydrozimmtsäure ist zu dem Zweck nicht erforderlich, man braucht nur gepulverte Zimmtsäure einige Tage unter Umschütteln mit rauchender

Bromwasserstoffsäure in Berührung zu lassen, dann das Produkt durch Glaswolle abzufiltriren, mit Wasser zu übergiessen und mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaction zu versetzen, um sofort chemisch reines Styrol zu erhalten. 12 Gr. des rohen Additionsproduktes gaben 3,5 Gr. reines Styrol (theoretisch 5,4 Gr.).

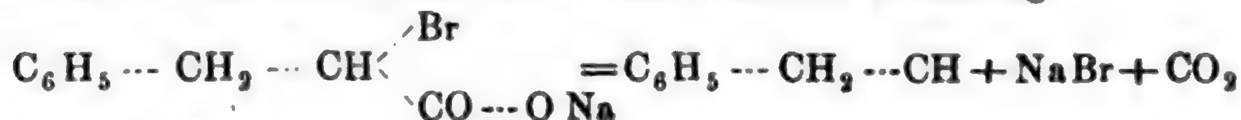
Die Jodhydrozimmtsäure verhält sich auch bei dieser Reaction, wie die gebromte Säure, nur ist die Ausbeute an Styrol grösser (über 70 pCt. der theoretischen Menge) und dem entsprechend bilden sich nur sehr kleine Mengen von Zimmtsäure und Phenylmilchsäure.

Vom theoretischen Gesichtspunkt aus ist diese Bildung von Styrol sehr interessant, denn sie giebt uns den Schlüssel zur Erklärung mancher anderer Erscheinungen. Offenbar wird beim Zusammenbringen der Bromhydrozimmtsäure mit kohlensaurem Natrium zunächst das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe gegen Natrium ausgetauscht, dann erleidet das Natriumsalz in Folge der Affinität des Bromatoms zu dem Natriumatom eine intramolekulare Zersetzung, es tritt Bromnatrium aus und die frei gewordene Valenz des einen Sauerstoffatoms löst das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe von der Kette ab. Nimmt man nun mit Glaser an, wofür alle bis jetzt beobachteten Thatsachen sprechen, dass die Phenylmilchsäure nach der Formel



$$C_6H_5 - CH_2 - CH\begin{matrix} OH \\ CO - OH \end{matrix}$$

constituirt ist, so verläuft der Prozess nach der Gleichung



$$C_6H_5 - CH_2 - CH\begin{matrix} Br \\ CO - ONa \end{matrix} = C_6H_5 - CH_2 - CH + NaBr + CO_2$$

und das Styrol musss, wenn man nicht eine atomistische Umlagerung annehmen will, als ein in Wirklichkeit ungesättigter Kohlenwasserstoff angesehen werden. Die Formel

$$C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - CO - OH$$

für die Phenylmilchsäure und

$$C_6H_5 - CHBr - CH_2 - CO - OH$$

für die Bromhydrozimmtsäure lassen sich auf keine Weise mit den Glaser'schen Versuchen in Einklang bringen.

Auffällig ist es, dass das Bromadditionsprodukt der Zimmtsäure, welches man am leichtesten und in theoretischer Menge sofort rein durch Zusatz von Brom zu der Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff erhält, relativ beständiger ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es allerdings, wie schon Glaser gefunden, in Bromstyrol und Phenylbrommilchsäure,[1]) aber beim Uebergiessen mit kohlensaurem

[1]) Die Zersetzung erfolgt, wenn man mit der reinen Verbindung arbeitet, viel glatter, als man nach Glaser's Angabe meinen soll. Harzartige Produkte entstehen dabei nicht und Zimmtsäure wird, wenn überhaupt, nur in äusserst geringer Menge regenerirt.

Natrium verwandelt es sich in ein in Wasser leicht, in überschüssigem kohlensauren Natrium aber sehr wenig lösliches Natriumsalz, welches sich nach mehrtägigem Stehen in der Flüssigkeit noch klar in Wasser auflöste; bei ganz gelindem Erwärmen aber scheidet sich Bromstyrol ab.

Die Bildung der Methacrylsäure aus den Additionsprodukten der Citraconsäure ist offenbar die Folge einer gleichen intramolekularen Reaction. Es ist wahrscheinlich, dass diese nur dann stattfindet, wenn das Halogenatom und die Carboxylgruppe mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind.

4) Ueber die Teracrylsäure, eine neue, zur Acrylsäurereihe gehörende Säure. Von Otto Krafft.

Durch Oxydation von Terpin mit saurem chromsaurem Kalium erhielt Hempel (Ann. 180, 71) die gross krystallisirende, ihrer empirischen Formel nach mit der Terebinsäure homologe Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Dieselbe Säure entsteht, wie Hempel auch bereits fand, in gleicher Weise aus dem Terpentinöl, und nach den Versuchen des Herrn Krafft lässt sie sich daraus am leichtesten in grösserer Menge darstellen. Auf 1 Th. Terpentinöl werden 8 Th. saures chromsaures Kalium, 12 Th. Schwefelsäure und das dreifache Volumen Wasser angewandt und das Ganze längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Bei dieser Operation entstehen jedoch immer auch kleine Mengen von Terebinsäure, von der die Terpenylsäure nachher durch Krystallisation aus Wasser, worin sie viel leichter löslich ist, oder durch Behandeln mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen Aether getrennt werden muss. Die reine Terpenylsäure krystallisirt leicht in grossen, wohl ausgebildeten, nach den Messungen von Hrn. Groth dem triklinen System angehörenden Krystallen. — Die gleichzeitige Bildung von Terebinsäure erweckte die Vermuthung, dass diese ein Produkt der weiteren Oxydation der Terpenylsäure sei, der Versuch hat diese Vermuthung indess nicht bestätigt. Die Terpenylsäure wird von dem Oxydationsgemisch verhältnissmässig leicht weiter oxydirt, aber dabei bilden sich nur Kohlensäure und Essigsäure. Wäre Terebinsäure entstanden, so hätte sie sich leicht nachweisen lassen müssen, da sie von dem Oxydationsgemisch fast gar nicht angegriffen wird und ein Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure bei der Oxydation immer reine Terebinsäure hinterlässt.

Beim Erhitzen für sich spaltet sich die Terpenylsäure, ähnlich wie die Terebinsäure, in Kohlensäure und eine einbasische, mit der Brenzterebinsäure homologe Säure, welche wir als Teracrylsäure bezeichnen wollen. Der Prozess verläuft aber viel weniger glatt als bei der Terebinsäure. Eine ziemliche Menge von Terpenylsäure geht unzersetzt mit über, ein anderer Theil verwandelt sich in ölige, nicht

saure Produkte. Deshalb ist die Ausbeute an Teracrylsäure eine verhältnissmässig geringe (ungefähr 15 pCt. vom Gewicht der angewandten Terpenylsäure), aber ihre Reindarstellung bietet keine Schwierigkeiten. Das Destillat wird in kohlensaurem Natrium oder Natronlauge gelöst, das unlösliche Oel durch Abheben und Filtration entfernt und die klare wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen gehen farblose Oeltropfen der neuen Säure über.

Die Teracrylsäure ist eine farblose, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 216 und 218° (Quecksilber ganz im Dampf). Im Wasser ist sie nur wenig löslich. Die Analysen ergaben die Formel $C_7 H_{12} O_2$.

Ihr Calciumsalz $(C_7 H_{11} O_2)_2 Ca + 5H_2 O$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln, die an der trockenen Luft verwittern. Das Silbersalz $C_7 H_{11} O_2 Ag$ ist in kaltem Wasser wenig löslich, aus heissem lässt es sich umkrystallisiren und bildet dann kleine, farblose Nadeln, die sich am Licht etwas bräunen und schon bei 100° etwas Säure verlieren.

Das Studium der Spaltungsprodukte der Teracrylsäure mit schmelzendem Kalihydrat ist noch nicht beendigt.

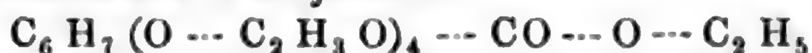
Ausser den beiden genannten Säuren scheint bei der Oxydation des Terpentinöls noch eine dritte, sehr schön krystallisirende Säure zu entstehen, die sehr leicht löslich ist und in den Mutterlaugen von der Terpenylsäure bleibt. Diese bilden eine dicke, syrupartige Flüssigkeit und scheiden schliesslich bei monatelangem Stehen nichts Krystallinisches mehr ab. Sättigt man sie jetzt mit kohlensaurem Calcium und dampft ab, so bleibt nur eine gummiartige Masse zurück. Aus dieser scheidet aber Alkohol ein weisses, pulverförmiges Calciumsalz aus, welches in Salzsäure gelöst, an Aether eine Säure abgiebt, die aus Wasser in grossen, sehr schön ausgebildeten, durchsichtigen, monoklinen Krystallen krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 163°.

Im Anschluss an diese Versuche hat Herr E. Sauer auf meine Veranlassung begonnen, das Verhalten anderer Terpene bei der Oxydation mit Salpetersäure und mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure eingehend zu studiren. Das Tereben verhält sich dabei ganz genau so wie das Terpentinöl, aber auch das sorgfältig gereinigte Terpen des Citronenöls, welches bei 176°, also um fast 20° höher als das Terpentinöl siedet, liefert mit beiden Oxydationsmitteln dieselben Produkte, wie das Terpentinöl. Die Identität der so erhaltenen Terpenylsäure mit der aus Terpentinöl wurde nicht allein durch die Analyse und das chemische Verhalten, sondern auch durch krystallographische Bestimmungen von Hrn. Groth nachgewiesen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure war relativ mehr Toluylsäure entstanden.

II. Ueber die Constitution der Chinasäure.

Von W. F. Hillebrand und R. Fittig.

Aus allen Zersetzungen der Chinasäure folgt, dass sie ausser der Carboxylgruppe noch alkoholische Hydroxylatome enthält, über die Anzahl der letzteren aber liegen keine entscheidende Versuche vor und die von Kolbe, Graebe, Lieben für die Säure aufgestellten Constitutionsformeln beruhen daher mehr auf Vermuthungen, als auf positiven Thatsachen. Es schien wünschenswerth, die Frage mit Sicherheit zu beantworten, ob alle 4 Sauerstoffatome, welche das Molekül der Chinasäure ausser der Carboxylgruppe enthält, als Hydroxyl vorhanden sind. Wir haben zu dem Zweck den von Hesse schon kurz beschriebenen Aethyläther der Chinasäure längere Zeit mit überschüssigem Essigsäure-Anhydrid am Rückflusskühler erhitzt, dann das überschüssige Anhydrid vorsichtig abdestillirt und die zurückbleibende syrupförmige, beim Erkalten fest werdende Masse aus Wasser und nachher aus Aether umkrystallisirt. Aus Wasser wurden so hübsche, weisse Blättchen, aus Aether grosse, prachtvoll ausgebildete, vollständig wasserhelle Krystalle erhalten, die dem rhombischen System angehören und durch eine schöne sphenoidische Hemiëdrie ausgezeichnet sind. Die Elementaranalyse und ausserdem die quantitative Bestimmung der Essigsäure, welche sich beim Kochen der Krystalle mit Wasser und Magnesia bildete, beweisen, dass diese Krystalle Tetra-acetyl-Chinasäure-Aethyläther



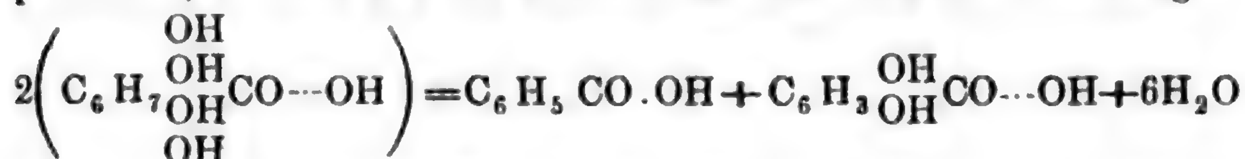
$$C_6 H_7 (O - C_2 H_3 O)_4 - CO - O - C_2 H_5$$

sind. Der Aether schmilzt bei 135° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. In kaltem Wasser ist er kaum, in heissem leichter, in kaltem Alkohol und kaltem Aether ziemlich schwer, in den heissen Flüssigkeiten leicht löslich. Bei längerem Kochen mit Wasser wird er zersetzt.

Nachdem durch diesen Versuch die Gegenwart von vier alkoholischen Hydroxylatomen in der Chinasäure bewiesen war, schien es von Interesse, zu versuchen, ob die Chinasäure durch Bromwasserstoffsäure in ähnlicher Weise wie die gleichfalls vier alkoholische Hydroxyle enthaltende Schleimsäure zersetzt werde. In rauchender Bromwasserstoffsäure löst sich die Chinasäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, aber diese Lösung scheidet beim Stehen Nichts ab und hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten neben Schwefelsäure und Kalihydrat einen amorphen, harzigen Rückstand, der noch nach langer Zeit Bromwasserstoff abgiebt und in Wasser leicht löslich ist. In zugeschmolzenen Röhren bei 100° schien die Reaction nicht wesentlich weiter zu gehen, als aber einige Zeit auf 130° erhitzt war, erstarrte der Röhreninhalt beim Erkalten vollständig. Die Röhren öffneten sich mit geringem Druck. Das genaue Studium des Röhreninhaltes zeigte, dass als Hauptprodukte entstanden waren: Benzoësäure, deren Menge

zwischen 15 und 20 pCt. vom Gewicht der Chinasäure betrug und Protocatechusäure. Ausserdem hatte sich eine sehr kleine Menge Parabromphenol und eine braune, amorphe in Wasser lösliche Masse gebildet, aus welcher keine bestimmte Verbindung abgeschieden werden konnte, die aber wahrscheinlich auch noch unangegriffene Chinasäure enthielt.

Abstrahirt man von diesen in geringer Menge auftretenden Nebenprodukten, so stellt sich die Reaction als eine nach der Gleichung



$$2\left(C_6H_7\begin{smallmatrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{smallmatrix}CO\cdots OH\right)=C_6H_5\,CO.OH+C_6H_3\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}CO\cdots OH+6H_2O$$

erfolgte Abspaltung von Wasser dar. Wie bei der Schleimsäure haben sich von jedem Molekül der Chinasäure drei Moleküle Wasser abgespalten, aber auffälliger Weise ist dadurch keine Oxybenzoësäure, wie man a priori vermuthen sollte, sondern Benzoësäure und eine Dioxybenzoësäure entstanden.

Nach diesen Versuchen kann es wohl kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass die Chinasäure die einbasisch-fünfatomige Säure des Hexahydrobenzols ist.

III. Ueber die Umwandlung des Metanitrophenols in Trinitroresorcin. Von A. Bantlin.

Nach längerer unfreiwilliger Unterbrechung konnte die Untersuchung über die Abkömmlinge des Metanitrophenols erst vor Kurzem wieder begonnen werden. Dabei hat sich sofort ein Irrthum hinsichtlich der Natur einer der früher kurz erwähnten Körper herausgestellt, mit dessen Berichtigung wir nicht bis zum Abschluss der Arbeit warten wollen. Die gut krystallisirte Verbindung, welche beim Behandeln des Metranitrophenols oder der beiden isomeren Dinitrophenole mit conc. Salpetersäure entsteht, ist nicht, wie früher in Folge einer gut stimmenden, aber trotzdem unrichtigen Analyse angenommen wurde, Trinitrophenol, sondern Trinitroresorcin (Styphninsäure). Zugleich mit der dritten Nitrogruppe ist die Hydroxylgruppe in das Molekül eingetreten. Die Analyse einer Anzahl von Salzen und die wiederholte Analyse der freien Säure, wie auch die vollkommene Uebereinstimmung in allen Eigenschaften machen dies unzweifelhaft. Es ist sehr bemerkenswerth, dass bei einer bestimmten Stellung der Nitrogruppen die Hydroxylgruppe so leicht in das Benzol eintritt. Bekanntlich hat Griess (diese Ber. VII, 1224) vor Kurzem gefunden, und Salkowski (diese Ber. VIII, 636) bestätigt, dass die Styphninsäure auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Orthonitrobenzoësäure entsteht.

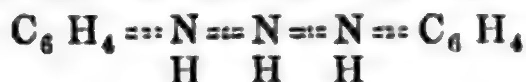
132. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

Fünfte Mittheilung.

(Eingegangen am 18. März.)

Ueber die Einwirkung der Diazoverbindungen auf tertiäre Amine.

Die Eigenschaft der Diazoverbindungen, mit primären Aminen eine eigenthümliche Klasse von Doppelverbindungen zu bilden, ist längst bekannt. Später habe ich gefunden, dass dieselben auch mit secundären Aminen, wie z. B. Aethylanilin, Aethylamidobenzoësäure etc. zusammentreten können, obwohl ich über die so entstehenden Körper bisher noch nie etwas veröffentlicht habe. Auch heute liegt es nicht in meiner Absicht, näher auf die letzteren einzugehen, und ich finde mich dazu umsoweniger veranlasst, als bereits die HH. A. Baeyer und C. Jäger einen hierher gehörigen Körper, welchen sie durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Dimethylamin erhielten, näher beschrieben haben[1]). Bemerken möchte ich nur, dass dieselben im Allgemeinen die grösste Uebereinstimmung zeigen mit den vermittelst primären Aminen entstehenden Diazodoppelverbindungen. Zweck der gegenwärtigen Mittheilung ist vielmehr, darauf aufmerksam zu machen, dass die Diazoverbindungen ferner auch im Stande sind, sich direkt mit tertiären Aminen zu vereinigen. Die neuen Verbindungen, welche auf diese Weise entstehen, zeigen jedoch von denjenigen der beiden zuerst erwähnten Gruppen bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften so beträchtliche Abweichungen, dass man unbedingt genöthigt ist, sie auch als verschieden constituirt zu betrachten. Als die am ausführlichsten untersuchte Verbindung eines Diazokörpers mit einem primären Amin möchte wohl das Diazo-Amidobenzol $C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5$ zu betrachten sein, dessen rationelle Constitution am besten durch die Formel

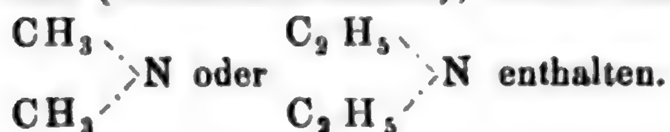


$$\begin{array}{c} C_6H_4 \equiv N = N = N \equiv C_6H_4 \\ \quad H \quad H \quad H \end{array}$$

ausgedrückt wird. Durch die schönen Beobachtungen des Hrn. Kekulé weiss man aber nun, dass dasselbe durch die Eigenthümlichkeit ausgezeichnet ist, unter gewissen Umständen eine isomere Umwandlung zu erleiden, in Folge dessen es in eine neue Verbindung übergeht, welche zuerst von Hrn. C. A. Martius und mir unter dem Namen Amidodiphenylimid beschrieben wurde, deren rationelle Constitution aber unzweifelhaft der Formel $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4(NH_2)$ entspricht und wonach sie also als die Amidoverbindung des Azobenzols (Azodibenzols) betrachtet werden muss. Ganz zu demselben Typus gehören sicher nun auch die mit Hülfe tertiärer Amine entstehenden

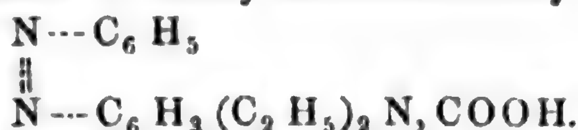
[1]) Diese Ber. VIII, 148.

Diazodoppelverbindungen. Es sind nämlich gemischte Azoamidobenzole (Azoamidodibenzole), welche anstatt der Gruppe H_2N entweder



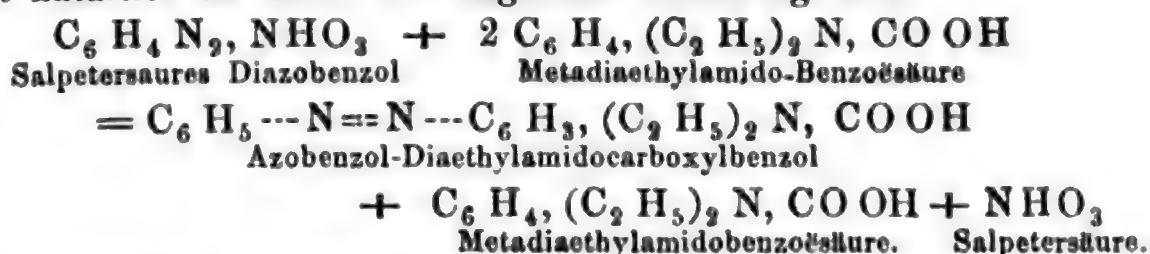
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> N \text{ oder } \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> N \text{ enthalten.}$$

Azobenzol-Diaethylamidocarboxylbenzol.



$$\begin{matrix} N - C_6H_5 \\ \| \\ N - C_6H_3(C_2H_5)_2N, COOH. \end{matrix}$$

Diese Verbindung bildet sich in nahezu theoretischer Menge durch einfaches Zusammengiessen einer concentrirten wässrigen Lösung von 1 Molekül salpetersaurem Diazobenzol mit einer kalt gesättigten Lösung von 2 Molekülen Metadiaethylamidobenzoësäure. Aus der sofort sich tief rothfärbenden Mischung setzt sich alsbald ein grosser Theil derselben in schönen Krystallen ab, während der Rest beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge erhalten wird. Ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol liefert sie vollständig rein. Ihre Bildung findet natürlich im Sinne der folgenden Gleichung statt:



$$\underset{\text{Salpetersaures Diazobenzol}}{C_6H_4N_2, NHO_3} + \underset{\text{Metadiaethylamido-Benzoësäure}}{2\,C_6H_4, (C_2H_5)_2N, COOH}$$

$$= \underset{\text{Azobenzol-Diaethylamidocarboxylbenzol}}{C_6H_5 - N = N - C_6H_3, (C_2H_5)_2N, COOH}$$

$$+ \underset{\text{Metadiaethylamidobenzoësäure.}}{C_6H_4, (C_2H_5)_2N, COOH} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{NHO_3}$$

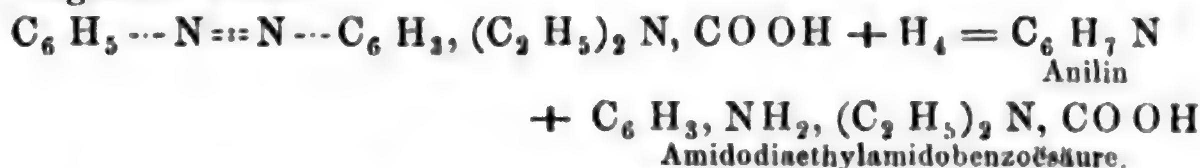
Diese neue Verbindung ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in rubinrothen, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen mit violettem Flächenschiller. Von kaltem Alkohol und Aether wird sie nur in verhältnissmässig geringer Menge aufgenommen und fast gar nicht von Wasser, selbst auch nicht von kochendem. Beim gelinden Erhitzen in einer Probirröhre schmilzt sie zu einem gelbrothen Oel das sich in höherer Temperatur unter Verpuffung zersetzt. Ihr Schmelzpunkt im Haarröhrchen bestimmt, wurde bei 125° gefunden. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	68.68	68.84
H_{19}	19	6.40	6.45
N_3	42	14.14	—
O_2	32	10.78	—
	297	100.00.	

Den Basen gegenüber verhält sich das Azobenzol-Diaethylamidobenzol als einbasische Säure. Ihr Bariumsalz erhält man durch Vermischen ihrer nicht zu verdünnten, kochenden ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium, wobei es sich alsbald in rothgelben, kurzen Nadeln ausscheidet. Bei 110° getrocknet, entspricht seine Zusammensetzung der Formel $(C_{17}H_{18}N_3O_2)_2, Ba$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	18.8	18.6.

Das Silbersalz $C_{17} H_{18} N_3 O_2$, Ag bildet einen tief blutrothen, kaum krystallinischen Niederschlag. Verbindungen des Metadiaethylamidocarboxylbenzols mit Säuren konnten nicht erhalten werden. Allerdings wird es, wenigstens in der Wärme, selbst von verdünnten Mineralsäuren mit tiefblutrother Farbe gelöst, allein Zusatz von Wasser scheidet es aus diesen Lösungen säurefrei wieder ab. Erwärmt man die salzsaure Lösung eine Zeit lang auf dem Wasserbade, so tritt Zersetzung der Verbindung ein. Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium, spalten sie unter Wasserstoffaufnahme in folgender Weise:

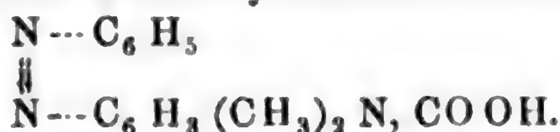


$$C_6 H_5 - N = N - C_6 H_3, (C_2 H_5)_2 N, COOH + H_4 = \underset{\text{Anilin}}{C_6 H_7 N} + \underset{\text{Amidodiaethylamidobenzoësäure.}}{C_6 H_3, NH_2, (C_2 H_5)_2 N, COOH}$$

Die so neben Anilin entstehende Amidodiaethylamidobenzoësäure krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, in graugefärbten Nadeln oder Prismen. Ganz dieselbe Säure erhält man auch, wenn man Metadiaethylamidobenzoësäure nitrirt und die sich dabei bildende Nitrosäure hernach der Reduction unterwirft.

Wie zu erwarten stand, kann das Diazobenzol auch mit anderen tertiären Aminen, wie z. B. Dimethylamidobenzoësäure, Dimethylamin etc. zusammentreten, und da ferner dieselbe Eigenschaft auch allen Diazoverbindungen zuzukommen scheint, so steht die Existenz einer fast unbegrenzten Anzahl von Doppelverbindungen, wie die oben beschriebenen, in Aussicht. Mehrere derselben, die ich wirklich dargestellt und zum Theil auch etwas genauer untersucht habe, mögen hier, wenn auch fast nur dem Namen und der Zusammensetzung nach, Erwähnung finden.

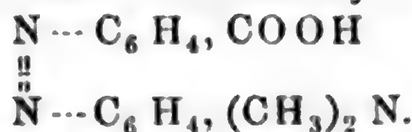
Azobenzol-Dimethylamidocarboxylbenzol



$$\begin{array}{l} N - C_6 H_5 \\ \| \\ N - C_6 H_3 (CH_3)_2 N, COOH. \end{array}$$

Ist ebenfalls eine einbasische Säure die durch Einwirkung von Diazobenzol auf Metadimethylamidobenzoësäure entsteht und in dunkelblutrothen Nadeln krystallisirt.

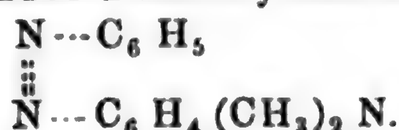
Azocarboxylbenzol-Dimethylamidobenzol



$$\begin{array}{l} N - C_6 H_4, COOH \\ \| \\ N - C_6 H_4, (CH_3)_2 N. \end{array}$$

Diese mit der vorigen isomere Säure bildet sich aus Metadiazobenzoësäure und Dimethylamin. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Warzen.

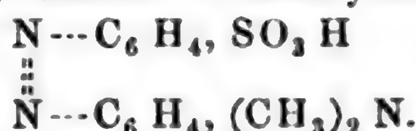
Azobenzol-Dimethylamidobenzol



$$\begin{array}{l} N - C_6H_5 \\ \parallel \\ N - C_6H_4(CH_3)_2N. \end{array}$$

Ist eine Base, welche aus Diazobenzol und Dimethylamin entsteht. Sie krystallisirt in zarten, gelben, bei 115° schmelzenden Blättchen, die in kleinen Mengen, ohne Zersetzung zu erleiden, flüchtig sind. Ihr salzsaures Salz wird in purpurrothen, haarfeinen Nadeln erhalten.

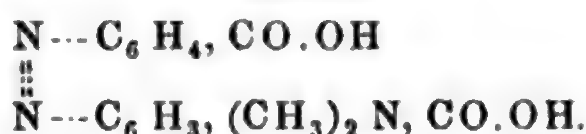
Azosulfoxylbenzol-Dimethylamidobenzol



$$\begin{array}{l} N - C_6H_4, SO_3H \\ \parallel \\ N - C_6H_4, (CH_3)_2N. \end{array}$$

Ziemlich starke Säure aus Diazophenylschwefelsäure (aus Sulfanilsäure) und Dimethylamin entstehend. Aus ihrer kochenden alkalischen Lösung wird sie durch Salzsäure zunächst in mikroskopischen Nädelchen ausgeschieden, die sich aber alsbald in stark violettglänzende kleine Blättchen umwandeln.

Metazocarboxylbenzol-Metadimethylamidocarboxylbenzol



$$\begin{array}{l} N - C_6H_4, CO.OH \\ \parallel \\ N - C_6H_3, (CH_3)_2N, CO.OH. \end{array}$$

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Metadiazobenzoësäure auf Metadimethylamidobenzoësäure, und stellt einen braunrothen, nach und nach krystallinisch werdenden Niederschlag dar.

Zu bemerken wäre noch, dass alle die im Vorhergehenden aufgezählten Verbindungen starke Farbstoffe sind. Ob vielleicht der eine oder andere davon von hinreichender Güte ist, um einer praktischen Verwendung fähig zu sein, wage ich nicht zu entscheiden.

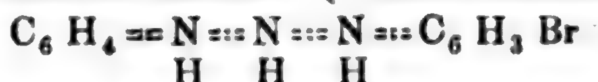
Ich möchte diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne auch noch in aller Kürze einige Worte anzuführen über die Constitution der Verbindungen der Diazokörper mit primären und secundären Aminen. Bekanntlich wurde von Hrn. Kekulé diejenige des Diazoamidobenzols durch $C_6H_5 - N = N - NHC_6H_5$ ausgedrückt. Da ich aber später zeigte[1]), dass diese Formel nur wenig Wahrscheinlichkeit haben könne, indem sie nicht vermögend ist, von der Thatsache Rechenschaft zu geben, dass z. B. die Verbindungen $C_6H_5 - N = N - NHC_6H_4Br$ und $C_6H_4Br - N = N - NHC_6H_5$ nicht isomer, sondern identisch sind, so lag natürlich die Nothwendig-

[1]) Diese Ber. VII, 1618.

keit vor, die Constitution derselben auf eine andere Weise zu erklären, und ich habe dieses in folgender Weise versucht.

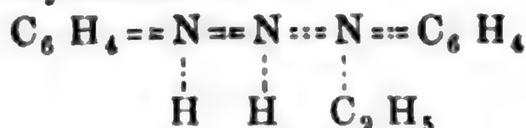
Diazo-Amidobenzol:

Diazobenzol-Amidobrombenzol (Diazobrombenzol-Amidobenzol):

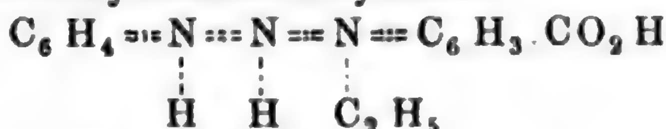


In Uebereinstimmung hiermit müssen sich naturgemäss die Formeln der von mir dargestellten, Eingangs dieser Mittheilung erwähnten Verbindungen des Diazobenzols mit Aethylanilin und Aethylamidobenzoësäure folgendermassen gestalten:

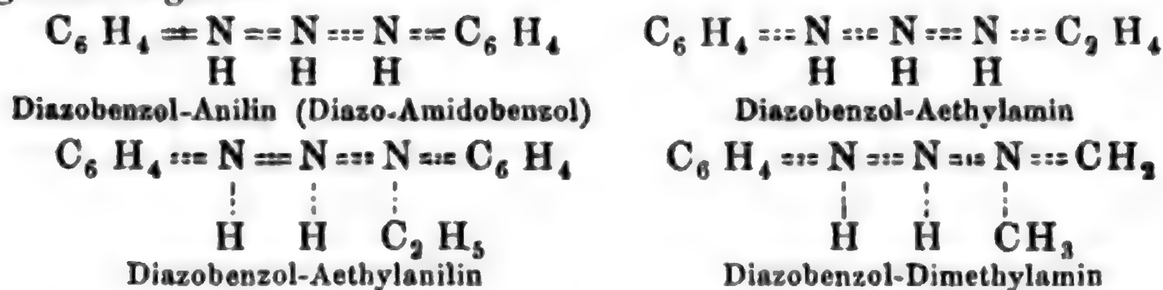
Diazobenzol-Aethylamidobenzol:



Diazobenzol-Aethylamidocarboxylbenzol:



Gegen diese Auffassungsweise ist nun aber vor einiger Zeit von den Hrn. A. Baeyer und C. Jäger in ihrer schönen Abhandlung über die Amide des Diazobenzols [1]) Einspruch erhoben worden, indem sie die Behauptung aufstellten, dass damit die Existenz der beiden von ihnen beschriebenen Verbindungen: Diazobenzol-Aethylamin und Diazobenzol-Dimethylamin im Widerspruch stehe, da es nicht möglich sei, die Constitution der letzteren durch den obigen ähnliche Formeln auszudrücken. Es lässt sich nicht verhehlen, dass sich diese Chemiker hier getäuscht haben, wie sich ohne Weiteres aus dem folgenden Vergleiche ergiebt:



Hr. C. Jäger, welcher die erwähnte Abhandlung noch einmal in erweiterter Form und unter seinem Namen allein als Inaugural-Dissertation veröffentlicht [2]) hat, schreibt darin den „Diazobenzolamiden der Fettreihe" noch eine viel grössere Tragweite zu, da er hervorhebt, dass durch dieselben nicht allein meine Formel des Diazo-

[1]) Diese Ber. VIII, 148.

[2]) Hr. Jäger hat mir hiervon gütigst einen Abdruck zukommen lassen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Amidobenzols, sondern auch diejenigen der Diazobenzolverbindungen überhaupt, unmöglich gemacht würden. Wie Hr. Jäger zu dieser letzteren Schlussfolgerung gekommen ist, habe ich mir nicht erklären können, und es sollte mich gar nicht wundern, wenn es ihm nach nochmaliger Ueberlegung der Sache ebenso ergehen würde.

Selbstverständlich denke ich nicht daran, die von mir bevorzugten Formeln der Diazoverbindungen als etwas anderes zu betrachten, als die gegenwärtig besten Ausdrücke um die Bildung und mannigfachen Umsetzungen dieser Körper erklären zu können, und ich würde deshalb auch nicht einen Augenblick zögern, dieselben aufzugeben, sollten irgend welche gut begründete Thatsachen aufgefunden werden, die damit im Widerspruch stehen. Ich bin soeben dabei, das, soviel ich weiss, bis jetzt noch nicht bekannte Amidopentachlorbenzol $C_6 Cl_5 (NH_2)$ darzustellen, um zu versuchen, ob dasselbe ebenfalls Diazoverbindungen zu liefern im Stande ist. Sollte dieses gegen meine Erwartung wirklich der Fall sein, so würden dadurch meine theoretischen Vorstellungen über die letzteren, wie ich gern eingestehe, einen unheilbaren Stoss erleiden.

---

133. P. Phillips Bedson: Ueber zwei isomere Bromnitrophenylessigsäuren.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 18. März.)

Radziszewski[1]) hat durch Nitriren von Parabromphenylessigsäure eine bei 130° schmelzende Nitrobromphenylessigsäure erhalten; nach meinen Erfahrungen entstehen jedoch, wie in zahlreichen analogen Fällen, zwei isomere Nitroprodukte. Die Trennung dieser beiden Säuren bietet keine besondere Schwierigkeit, da die eine sowohl in Wasser als auch in einem Gemisch von Alkohol und Wasser namentlich in der Hitze weit löslicher ist, als die andere, und da umgekehrt die leicht löslichere Säure ein schwer lösliches Bariumsalz bildet. Die Trennung wurde in folgender Weise ausgeführt.

Die Säuren wurden in einem heissen Gemisch von zwei Volumen Alkohol und einem Volum Wasser gelöst; nach der Abkühlung scheidet sich eine bei 167—169° schmelzende Säure aus. Die Mutterlaugen wurden eingedampft und die Säuren in die Bariumsalze umgewandelt, welche durch ihre verschiedene Löslichkeiten in Wasser zur Trennung gedient haben. Das schwer lösliche Bariumsalz giebt eine bei 112—115° schmelzende Säure, das leicht lösliche Bariumsalz die Säure, welche bei 167—169° schmilzt.

---

[1]) Diese Berichte II, S. 207.

Die bei 112—115° schmelzende Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in abgeplatteten, perlmutterglänzenden, schwach grünlich gelb gefärbten Nadeln.

Bei der Oxydation mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird diese Säure gemäss den Analysen zu einer Bromnitrobenzoesäure oxydirt, die bei 197—199° schmilzt und in ihren Eigenschaften mit derjenigen übereinstimmt, die von Stübner, Ohly und Philipp [1]) aus Parabrombenzoesäure dargestellt worden ist und worin die Nitrogruppe die Metastelle einnimmt. Also ist die bei 112—115° schmelzende Säure Parabrommetanitrophenylessigsäure.

Die Säure, die sich zuerst aus der Lösung in Alkohol und Wasser ausscheidet und die das leicht lösliche Bariumsalz bildet, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heissem Wasser und aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in beinahe farblosen, verzweigten, bei 167—169° schmelzenden Nadeln.

Da der Theorie nach nur zwei von der Parambromphenylessigsäure sich ableitende Nitrosäuren möglich sind und da, wie oben gezeigt, in der bei 112—115° schmelzenden Säure die Nitrogruppe die Metastelle einnimmt, so muss in der bei 167—169° schmelzenden Säure die Nitrogruppe sich an der Orthostelle befinden. Dieses wird weiter dadurch bestätigt, dass diese Säure bei der Oxydation sich vollständig zersetzt, was ganz analog der Erfahrung ist, welche Beilstein und Kuhlberg bei der Oxydation von Orthonitrotoluol gemacht haben.

Die näheren Untersuchungen dieser Säuren behalte ich mir vor.

Bonn, 16. März 1877.

---

134. K. Dyckerhoff: Beiträge zur Kenntniss des gechlorten Acetophenons.

(Zweite Abhandlung.)

Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 23. März.)

Schon jetzt werden den neulich mitgetheilten Resultaten [2]) weitere Beobachtungen zugefügt, weil die Untersuchungen für einige Zeit unterbrochen werden mussten.

Bei der Gewinnung des Chlorids $C_6H_5COCH_2Cl$ wurde gelegentlich mehr Chlor in die Dämpfe des siedenden Acetophenons geleitet, als zur Aufnahme von einem Atom nöthig gewesen wäre.

---

[1]) Ann. Chem., Pharm. 143, S. 248.

[2]) Diese Ber. X, 119.

Das erhaltene Produkt verhielt sich wesentlich verschieden von dem gewöhnlich gewonnenen. Während letzteres beim Destilliren sogleich in der Vorlage in schönen Blättern erstarrt, schieden sich diesmal nur kleine Nädelchen aus und gleichzeitig blieb ein beträchtlicher Theil flüssig.

Beim Fractioniren wurde eine bei 250—255° übergehende Flüssigkeit erhalten, die gemäss einiger Chlorbestimmungen wesentlich aus dem Bichlorid $C_8 H_6 OCl_2$ bestand.

Dies gab Veranlassung, das Chloriren noch einige Zeit fortzusetzen. Dabei verwandelte sich bald die ganze Flüssigkeit in eine schwarze, dicke Schmiere, aus welcher nur noch eine ganz geringe Flüssigkeitsmenge abdestillirt werden konnte.

Der Hauptbestandtheil derselben war Benzoylchlorid, das durch den Siedepunkt (199°) und Geruch schon leicht zu erkennen war, und durch die Chlorbestimmung, das Ueberführen in Benzamid und Benzoësäure sicher festgestellt wurde.

Bei den höchstsiedenden Theilen, deren Mengen äusserst gering waren, befanden sich bedeutend chlorärmere Produkte. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die ziemlich annähernd auf die Formel $C_{16} H_{11} O_2 Cl$ stimmten. Demnach könnte dies vielleicht ähnlich den von Staedel erhaltenen Chloriden [1]) durch Salzsäureabspaltung aus 2 Molekülen $C_6 H_5 CO CH_2 Cl$ entstanden sein.

Ueber 360° ging noch eine beim Erkalten amorph erstarrende Substanz über, welcher ein bittermandelölartiger Geruch anhaftete, der beim Stehen allmählich verschwand.

Auch wurde gelegentlich das Auftreten von Benzoësäure beobachtet, die durch ihre charakteristischen Eigenschaften leicht zu erkennen war.

Um das Entstehen von Benzoylchlorid und Benzoesäure zu erklären kann man zwei Vermuthungen gelten lassen.

1) Man nimmt an, das Chlor substituire nach und nach alle Wasserstoffatome in der Methylgruppe und spalte schliesslich den ganzen CCl_3-Rest ab, indem es dessen Stelle einnimmt und Benzoylchlorid bildet. Dabei müsste dann gleichzeitig Tetrachlorkohlenstoff nachzuweisen sein, was jedoch nicht gelang. (Es könnte sein, dass er wegen seines verhältnissmässig niederen Siedepunkts durch den starken Chlorstrom aus dem Apparat mit fortgerissen worden wäre.)

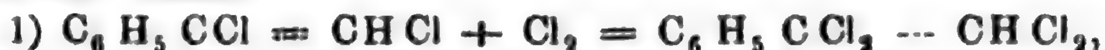
Bei der $C_6 H_5 CO CH_2 Cl$-Darstellung entsteht nun jedesmal, wahrscheinlich, indem die bei der Reaction auftretende Salzsäure zwei oder mehrere Moleküle Acetophenon condensirt, Wasser, welches dann das Benzoylchlorid wohl theilweise in Benzoesäure überführt.

[1]) Diese Berichte IX.

2) Kann man annehmen, das aus dem Acetophenon sich bildende Wasser veranlasse eine oxydirende Wirkung des Chlors, so dass aus einem geringen Theile des Acetophenons zunächst Benzaldehyd entsteht, der dann theilweise durch weitere Oxydation in Benzoësäure verwandelt wird, während ein anderer Theil in Folge der Einwirkung des Chlors in Benzoylchlorid übergeht.

Die Formel und Constitution des in der letzten Mittheilung als α-β-Bichlorstyrol bezeichneten Produkts $C_6 H_5 CCl = CH Cl$, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das in der Methylgruppe chlorirte Acetophenon erhalten wurde, sind nun durch genau stimmende Analysen und weitere Reactionen sicher festgestellt. Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die bei 221° (uncor.) siedet und einen angenehmen aber stechenden Geruch hat.

Beim Einleiten von Chlor in die kalt gehaltene Flüssigkeit wird unter schwachem Erwärmen ein beträchtlicher Theil absorbirt, indem gleichzeitig geringe Spuren von Salzsäure auftreten, welche sich beim Destilliren in reichlicher Menge abspaltet. Nach dem Abwaschen derselben und abermaligem Rectificiren wurde eine Flüssigkeit erhalten, deren Chlorbestimmungen ergaben, dass sie phenylirtes Perchloräthylen war und folglich nach folgenden zwei Gleichungen entstanden sein musste:


1) $C_6 H_5 CCl = CH Cl + Cl_2 = C_6 H_5 C Cl_2 - CH Cl_2$,

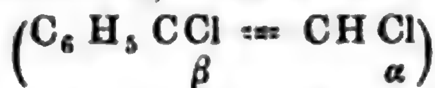
2) $C_6 H_5 C Cl_2 - CH Cl_2 = C_6 H_5 C Cl = C Cl_2 + H Cl$.

Der Geruch dieser öligen Flüssigkeit erinnert sehr an den des Benzoylchlorids.

Mit Brom erhält man eine in hellen, durchsichtigen Blättchen krystallisirende Substanz, die sich beim Stehen langsam verflüssigt, indem sich ein Halogenwasserstoff abspaltet.

Ein Versuch durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium Salzsäure abzuspalten gelang nicht, was mit den Erfahrungen von Glaser[1]) und Andern, dass an dem Kohlenstoffatom, welches dem Benzolkern am nächsten steht, das Chlor sehr fest gebunden ist, übereinstimmt.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali konnte bis jetzt wegen Mangel an Zeit noch nicht vollständig aufgeklärt werden; jedoch scheint aus den Analysen der erhaltenen Produkte, die sie sich je nach den Bedingungen, unter denen sie gebildet wurden, wesentlich verschieden verhielten, mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden zu dürfen, dass das Chloratom, welches die α-Stellung


$$\left(C_6 H_5 \underset{\beta}{CCl} = CH \underset{\alpha}{Cl}\right)$$

einnimmt, zuerst in irgend welcher Weise ausgetauscht wird.

[1]) Annal. Chem. Pharm. 154, 136.

135. Paul Friedlaender: Ueber eine neue Säure aus Phenanthrenchinon.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

(Eingegangen am 23. März.)

In einer früheren Mittheilung[1]) berichtet Hr. Prof. Baeyer über eine Untersuchung, die ich auf seine Veranlassung über eine von Hrn. Caro aus Phenanthrenchinon dargestellte Säure unternommen hatte. Der weitere Verlauf derselben hat zu Resultaten geführt, welche ich, obwohl die Arbeit noch nicht vollendet ist, schon jetzt zu veröffentlichen für zweckmässig halte, da inzwischen das Phenanthrenchinon von verschiedener Seite Gegenstand eingehender Untersuchung geworden ist.

Diphenylenglycolsäure.

Zur Darstellung dieser (bereits im zweiten Heft dieser Ber. kurz beschriebenen) Säure wurde käufliches Phenanthrenchinon mit concentrirter Natronlauge in Abdampfschalen unter Erneuerung des Wassers gekocht, bis sich der grösste Theil desselben zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hatte. Aus der mit Wasser verdünnten, abfiltrirten, braunen Lösung fällt die Diphenylenglycolsäure auf Zusatz von Salzsäure in mehr oder weniger braun gefärbten Krystallen aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht von etwas unzersetztem Phenanthrenchinon, sowie einer geringen Menge eines in Natronlauge löslichen, braunen Harzes trennen lassen.

Auf diese Weise gereinigt, bildet die Säure glänzende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 162°, sie sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, sowie in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Holzgeist, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig etc. lösen.

Die Analyse der freien Säure führte zur Formel $C_{14} H_{10} O_3$.

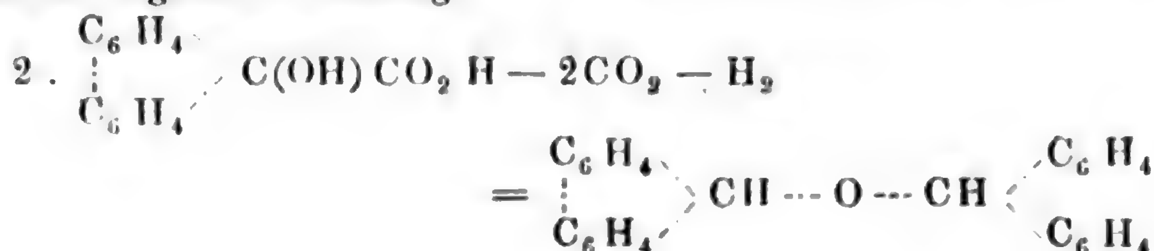
Die Alkalisalze der Diphenylenglycolsäure sind in Wasser äusserst leicht löslich, schwerer die der alkalischen Erden, welche durch Kochen der freien Säure mit $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ etc. erhalten wurden, die Salze der schweren Metalle bilden in Wasser unlösliche Niederschläge.

Der Aethylaether $C_{14} H_9 O_3 C_2 H_5$ wurde durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte, alkoholische Lösung der Säure erhalten; er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, harten Prismen, welche bei 92° schmolzen, und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	75.64	75.59
H	5.73	5.51

[1]) Diese Ber. X, 125.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt verliert die Diphenylenglycolsäure Kohlensäure und Wasser und man erhält einen harzartigen, in Natronlauge unlöslichen Körper, welcher zum grössten Theil aus dem von Barbier[1]) beschriebenen Fluorenaether $(C_{13}H_9)_2O$ besteht. Denselben Körper erhält man beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen der intensiv blau gefärbten Lösung mit Wasser. Der in beiden Fällen stattfindende Vorgang entspricht folgender Gleichung:



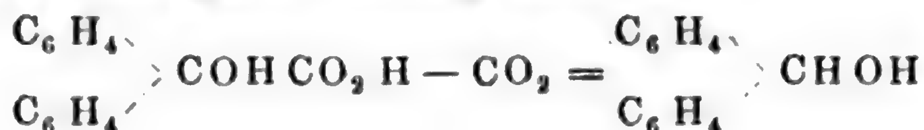
$$2\,.\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!>C(OH)CO_2H - 2CO_2 - H_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!>CH - O - CH<\!\begin{matrix}C_6H_4\\ \\ C_6H_4\end{matrix}$$

Fluorenalkohol.

Erhitzt man das Natriumsalz der Diphenylenglycolsäure auf 120°, so erhält man neben Natriumcarbonat eine Substanz, welche bei weiterem vorsichtigen Erhitzen in langen, feinen, verfilzten Nadeln sublimirt. Schneller und fast quantitativ verläuft die Reaction beim Erhitzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 160°. Der auf diesem Wege erhaltene Körper ist identisch mit dem von Barbier[2]) aus Diphenylenketon dargestellten Fluorenalkohol. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heissem, aus dem er beim Erkalten in haarfeinen, verfilzten Nadeln auskrystallisirt, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; aus letzterem Lösungsmittel wurde er in schönen sechsseitigen Tafeln krystallisirt erhalten, welche den Schmelzpunkt 151—152° (Barbier 153°) besitzen. Eine Analyse der mehrfach aus Benzol umkrystallisirten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	85.96	85.71
H	5.57	5.49

Die Bildung des Fluorenalkohols aus der Diphenylenglycolsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$\begin{matrix}C_6H_4\\ \\ C_6H_4\end{matrix}\!>COHCO_2H - CO_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ \\ C_6H_4\end{matrix}\!>CHOH$$

Diphenylenketon.

Verdünnte Chromsäuremischung greift Diphenylenglycolsäure schon bei gelindem Erwärmen leicht an; es entweicht Chlor und man erhält

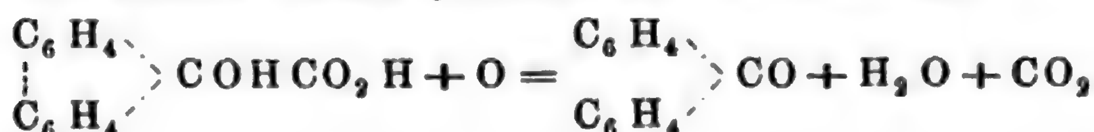
[1]) Diese Ber. VIII, 829.

[2]) Diese Ber. VIII, 829.

einen gelben, in Wasser und Natronlauge unlöslichen Körper, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 82° bildet und bei der Verbrennung folgende auf Diphenylenketon stimmende Zahlen gab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	86.45	86.67
H	4.42	4.44

Die Reaction verläuft quantitativ nach der Gleichung:



$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > COHCO_2H + O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO + H_2O + CO_2$$

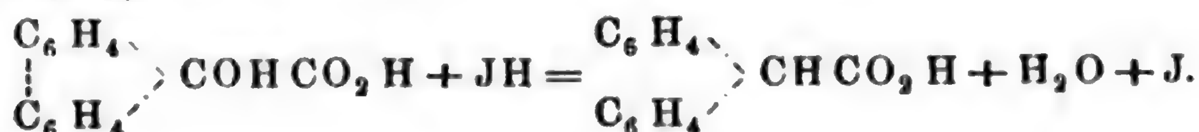
Diphenylenessigsäure.

Erhitzt man Diphenylenglycolsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und amorphem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 140°, so erhält man eine neue in Natronlauge leicht lösliche Säure, welche aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in weissen Flocken gefällt wird. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Benzol, Aether und Alkohol, aus dem sie in kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt unter vorhergehendem Erweichen der Substanz bei ca. 220—22°.

Bei der Analyse der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirten Säure wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden.	Berechnet auf $C_{14}H_{10}O_2$.
C	79.81	80.00
H	4.84	4.76

Diese Säure, die man ihrer Constitution nach als Diphenylenessigsäure oder auch als Fluorencarbonsäure bezeichnen könnte, entsteht daher aus der Diphenylenglycolsäure durch Reduction der OH gruppe:



$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > COHCO_2H + JH = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \end{matrix} > CHCO_2H + H_2O + J.$$

Die Zusammensetzung der freien Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt, welches aus dem Natriumsalz durch Silbernitrat als weisser, leicht zersetzlicher Niederschlag gefällt wird.

	Gefunden.	Berechnet.
C	53.38	53.00
H	3.22	2.84
Ag	33.86	34.07

Der Aethylaether, durch Einleiten von Salzsäure in die kochende, alkoholische Lösung der Säure erhalten, bildet kleine, harte Krystalle vom Schmelzpunkt 165°.

Bei längerem Erhitzen der Fluorencarbonsäure über ihren Schmelzpunkt zersetzt sich dieselbe zum Theil in Kohlensäure und Fluoren, das in glänzenden, weissen Blättchen sublimirt; glatt und fast quantitativ erhält man dasselbe beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk. Das schwach röthlich gefärbte Destillat liefert beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 111—112°, welche bei der Verbrennung folgende Zahlen gaben.

	Gefunden.	Berechnet.
C	93.59	93.97
H	6.06	6.03

Ein zum Vergleich aus Diphenylenketon und Jodwasserstoffsäure dargestelltès Präparat erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem aus Fluorencarbonsäure erhaltenen.

Dibromdiphenylenglycolsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde Diphenylenglycolsäure in Wasser suspendirt und in der Kälte unter häufigem Schütteln allmälig Brom eingetragen; nach einiger Zeit hatten sich die glänzenden Blättchen der Diphenylenglycolsäure in weisse Flocken verwandelt, welche durch Auskochen mit Wasser von etwas unzersetzter Diphenylenglycolsäure getrennt wurden. Die auf diese Weise erhaltene Säure ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, aus dem sie in kleinen, verworrenen Nadeln krystallisirt, welche unter vorhergehendem Erweichen bei ca. 225° schmelzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet auf $C_{14}H_8Br_2O_3$
C	44.23	43.75
H	2.16	2.08
Br	41.29	41.67

Der Aethylaether, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte, alkoholische Lösung, bildet, aus Aether krystallisirt, kleine, glänzende Prismen, die bei 150—151° schmelzen.

Durch verdünnte Chromsäuremischung wird die Dibromdiphenylenketonsäure leicht in Kohlensäure und Dibromdiphenylenketon gespalten. Die weitere Untersuchung wird zeigen, ob dasselbe identisch oder isomer mit dem durch directes Bromiren des Diphenylenketons erhaltenen Körper ist.

136. Robert Muencke: Gas- und Gebläse-Lampen mit erwärmter Luft und Doppelaspirator.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 29. Januar von Hrn. A. W. Hofmann.)

I. Gas-Lampe mit Vorrichtung zum Hoch- und Niedrigstellen.

Um in den Laboratorien den Gas-Lampen eine verschiedene Höhe zu geben, bedient man sich bekanntlich kleiner Holzplatten von verschiedener Stärke als Unterlage für die Lampen. Diese Platten können in vielen Fällen entbehrt werden durch eine an den Lampen angebrachte einfache Vorrichtung, die es ermöglicht, mit grosser Leichtigkeit sofort die Höhe der Lampe verändern zu können und die aus einem einfachen, mit Reibung auf der Brennerröhre verschiebbaren Rohr besteht (Fig. 1). Einer gewöhnlichen Gas-Lampe von 160 Mm. Höhe kann man auf diese Weise eine Höhe bis zu 250 Mm. geben. Selbstverständlich trägt bei denjenigen Lampen, die mit Träger für den Schornstein versehen sein sollen, das weitere Rohr das Schraubengewinde. Durch diese einfache Vorrichtung ist es ausserordentlich bequem, die Höhe der Lampe beliebig verändern zu können und dürfte deren Anwendung sich besonders beim Erwärmen von Glasgefässen empfehlen, bei denen es namentlich erforderlich ist, dass die Flamme der Bodenfläche des Gefässes genähert wird und diese in möglichst vielen Punkten berührt.

Fig. 1.

II. Combinirte Gebläse-Lampe.

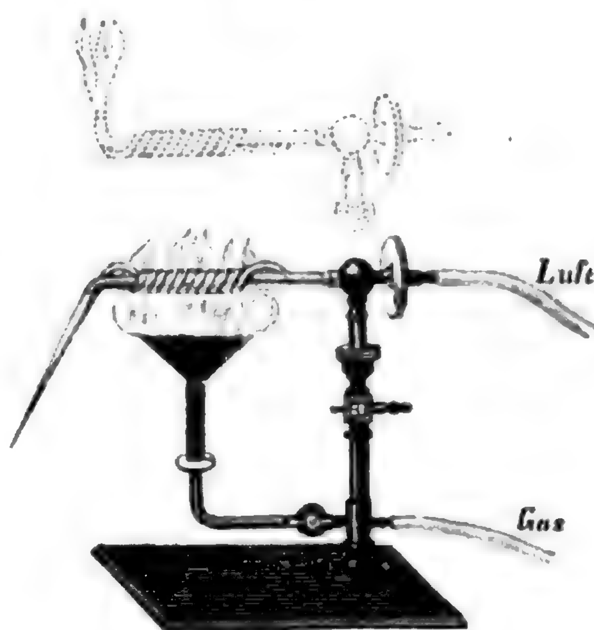
Im Anschluss an die von mir in Dingler's polytechn. Journal, 1876, Bd. 222, S. 565 beschriebenen Gebläse-Lampen mit erwärmter Luft, habe ich versucht, eine Gas-Lampe zu construiren, die sowohl als einfache Gas-Lampe, als auch als Gebläse-Lampe angewendet werden kann.

Auf einer viereckigen gusseisernen Platte (Fig. 2) ist seitlich die Lampensäule eingeschraubt, die einerseits das gebogene Brennerrohr mit Hahn, andererseits das Schlauchstück für die Gaszuleitung trägt.

Auf dem Brennerrohr lässt sich ein anderes Rohr derartig verschieben, dass die Höhe der Lampe verändert werden kann; dasselbe ist

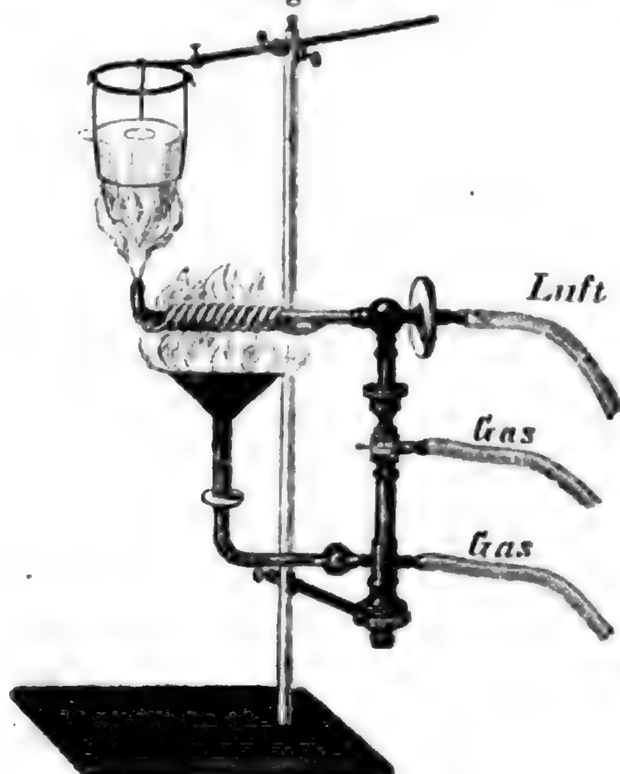
Fig. 2.

Fig. 3.



mit Schraubengewinde versehen, um erforderlichen Falls den Träger für den Schornstein und verschieden geformte Brenner-Aufsätze aufnehmen zu können. Im oberen Theile der Lampensäule befindet sich ein T-förmig durchbohrter Hahn mit seitlichem Schlauchstück, der im

Fig. 4.



vorliegenden Falle, wo die Lampe als einfache Gas-Lampe Verwendung findet, die Säule nach Aussen verschliesst. Oberhalb dieses Hahns trägt die Säule einen aufschraubbaren knopfförmigen Aufsatz, in dessen

mittlerem Gewinde ein Messingstab befestigt werden kann, der zur Aufnahme von Muffe und Ring dient, wie in Figur 2 angedeutet worden ist.

In Figur 3 ist die Lampe als Gebläse-Lampe abgebildet. Auf der Lampensäule ist hier an Stelle des knopfförmigen Aufsatzes die Vorrichtung zur Erzeugung der Stichflamme oder der vertheilten Flamme aufgeschraubt, deren Construction a. a. O. beschrieben worden ist und deren zweckmässige Erwärmung durch den in geeigneter Entfernung aufgeschraubten Flachbrenner bewirkt wird.

Beabsichtigt man die Lampe an ein Stativ zu befestigen, wie Figur 4 zeigt, so schraubt man den Messingstab (Fig. 2) direkt in die untere Platte und vermittelt durch den knopfförmigen Aufsatz, der hier als Schraubenmutter dient, die Befestigung der Lampe an den mit Muffe versehenen Stab, der in beliebiger Höhe am Stativ angebracht werden kann.

Für die Erzeugung der Stichflamme ist die untere Gaszuleitung für beide Flammen vollständig ausreichend. Um jedoch eine grosse vertheilte Flamme zu erhalten, ist es nothwendig, die Gaszuleitung für die Gebläseflamme (Fig. 4) gesondert zu bewirken.

Ausser zu vielen metallurgischen Arbeiten dient die Stichflamme ihrer hohen Temperatur wegen als geeignete Wärmequelle zur Verflüchtigung schwer schmelzbarer Körper für spectral-analytische Versuche und bei Anwendung von starkleuchtenden Körpern auch als intensive Lichtquelle. Die vertheilte Gebläseflamme (Fig. 4) übertrifft in allen Beziehungen die gewöhnliche Gebläse-Lampe mit kalter Luft-Zuströmung.

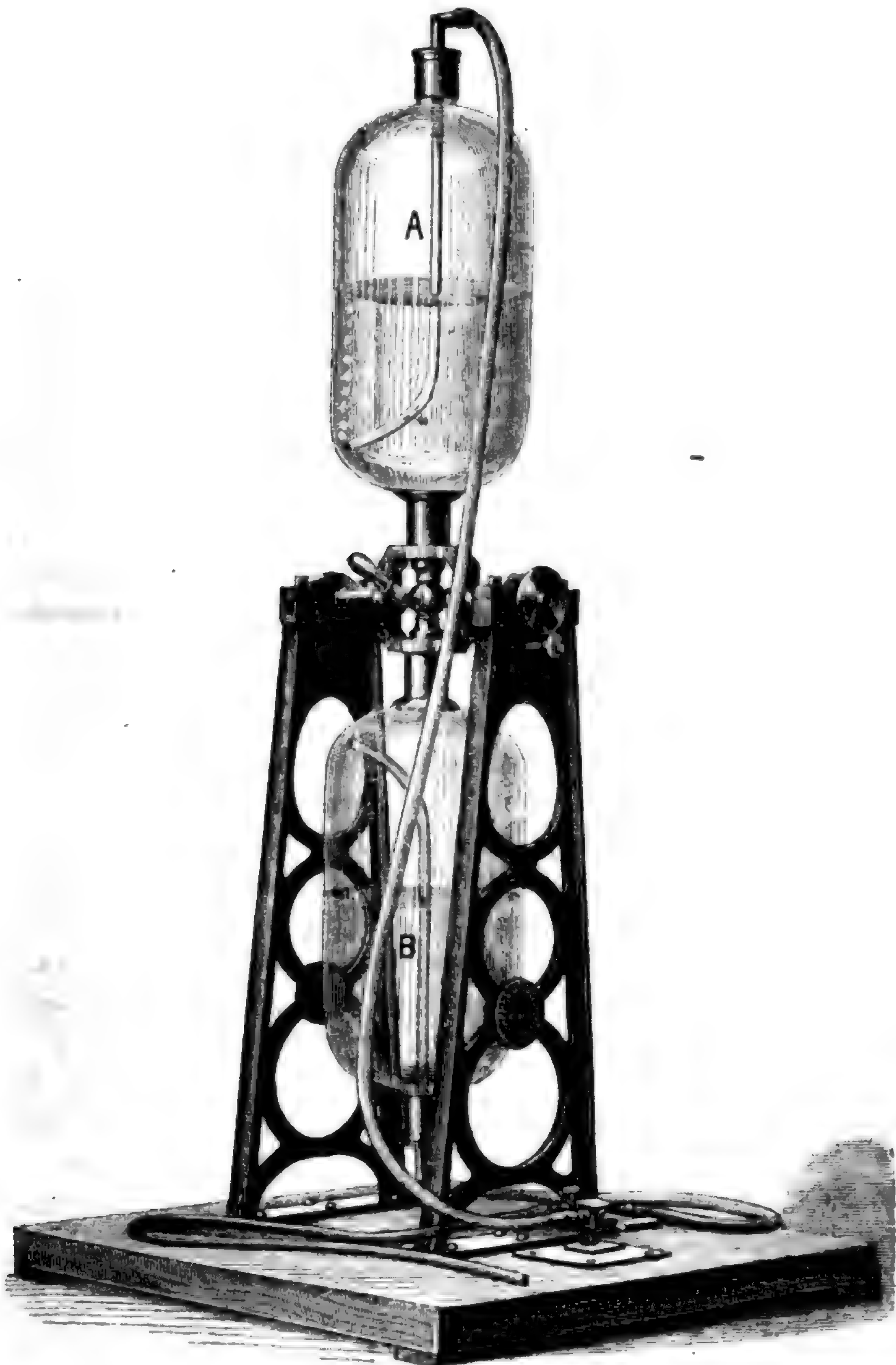
III. Doppelaspirator.

Auf zwei gusseisernen broncirten Pfeilern ruht in Lagern eine stählerne Welle, an welcher in entgegengesetzter Richtung zwei cylindrische Glasgefässe mit bekanntem Wasserinhalt befestigt sind, die vermittels eines Hahnes, der zur Regulirung des Abflusses dient, mit einander communiciren. Am vorderen Theile der Welle resp. am oberen Theil des vorderen Pfeilers ist eine einfache federnde Vorrichtung angebracht, die eine senkrechte befestigte Stellung der Glasgefässe gestattet.

Jeder Glascylinder trägt in seiner Messingfassung eine aufschraubbare Verschlussplatte, die einerseits mit einer bis fast auf den Boden des Gefässes reichenden, gebogenen Glasröhre, andererseits mit einem rechtwinklig gebogenen Schlauchstück versehen ist, an welchen die beiden Schläuche befestigt werden, die mit dem auf dem Grundbrett befindlichen Hahn in Verbindung stehen. Dieser den Gefässen *A* und *B* entsprechend bezeichnete Hahn ist derartig durchbohrt, dass derselbe

in derjenigen Stellung, wie die Figur es zeigt, die Verbindung des oberen Gefässes A mit dem betreffenden Apparat, durch welchen Gas gesaugt werden soll, die Verbindûng des unteren Gefässes B aber mit der Atmosphäre vermittelt. Ist das obere Gefäss abgelaufen, so

Fig. 5.



drückt man auf den Knopf der federnden Vorrichtung, schwenkt die Cylinder um die gemeinschaftliche Achse und dreht den unteren Hahn um 180°. In dieser Stellung ist jetzt das Gefäss B in Verbindung

mit dem Apparat und Gefäss *A* mit der Atmosphäre. Ohne die Schläuche zu wechseln, gestattet daher dieser Doppelaspirator eine fast ununterbrochene Thätigkeit und dürfte sich dessen Anwendung namentlich für physiologische Laboratorien ganz besonders empfehlen [1]).

---

137. R. Gnehm und K. Forrer: Ueber Darstellung einer Toluoldisulfosäure.

(Eingegangen am 26. März.)

Schon vor mehreren Jahren haben G. Vogt und A. Henninger [2]) gezeigt, dass beim Schmelzen der Alkalisalze einer Chlortoluolsulfosäure mit Kaliumhydrat neben andern Produkten Orcin entsteht. Nach einem später publicirten Patente [3]) soll nicht allein Chlortoluolsulfosäure, sondern auch Bromtoluol- und Toluoldisulfosäure in Orcin übergeführt werden können. Ueber die Darstellung der Toluoldisulfosäure, deren Alkalisalze durch Schmelzen mit Alkalihydraten Orcin liefern sollen, konnten wir keine näheren Angaben finden. Die von Senhofer [4]) und von Blomstrand [5]) dargestellten Toluoldisulfosäuren geben wie bekannt nicht Orcin, sondern Isomere desselben. Mit Versuchen über Gewinnung von Orcin beschäftigt, war es uns bis jetzt unmöglich vom Toluol aus durch eine Disulfosäure zum gewünschten Körper zu gelangen.

Während die Bereitung der bekannten Toluoldisulfosäuren nicht sehr rasch auszuführen ist, fanden wir in der im Handel vorkommenden festen, krystallisirten Schwefelsäure eine Substanz, welche die Gewinnung von Toluoldisulfosäure und wahrscheinlich auch von anderen Sulfosäuren ausserordentlich leicht bewerkstelligen lässt. Es ist vielleicht hier am Platze auf diese Schwefelsäure, welche bereits von P. Hepp [6]) zur Darstellung seines Trinitrobenzols vortheilhaft benutzt worden ist und die auch in der Industrie bedeutende Verwendung findet, zum Gebrauche in Laboratorien aufmerksam zu machen.

Zur Bereitung von Toluoldisulfosäure werden 3—4 Thle. der festen Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade geschmolzen; in die geschmolzene Masse wird nach und nach unter Umschütteln 1 Gewichtstheil Toluol in kleinen Portionen eingetragen; es tritt lebhafte Reaction ein und die Temperatur steigt be-

---

[1]) Vorstehend beschriebene Apparate sind durch Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin C., Rosenthalerstr. 40 zu beziehen.

[2]) Bull. soc. chem. Paris 17, 541.

[3]) Moniteur de la Teinture 1876, pag. 58 durch Dingler's polyt. Journal, Bd. 223, pag. 222.

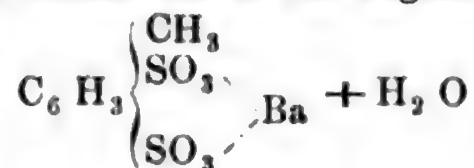
[4]) Annal. chem. pharm. 164, pag. 126.

[5]) Diese Berichte IV, pag. 717 und V, pag. 1084.

[6]) Diese Berichte IX, pag. 402.

deutend. Nachdem alles Toluol eingetragen, wird während etwa 2 Stunden auf 150—180° und zuletzt bis gegen 200° kurze Zeit erwärmt. Die dunkelgefärbte, syrupdicke Flüssigkeit enthält eine Disulfosäure.

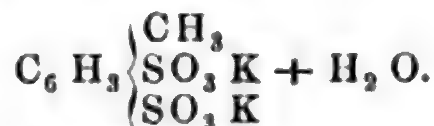
Toluoldisulfosaures Barium. Das Reactionsprodukt wird in Wasser gegossen, die Lösung bei Siedhitze mit Bariumcarbonat gesättigt, das stark concentrirte Filtrat scheidet krystallinisches Barytsalz aus. Um dasselbe von etwa vorhandenem monosulfosauren Salz zu trennen, wird es in möglichst wenig Wasser gelöst; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das disulfosaure Bariumsalz krystallinisch ab. Die Analyse des Salzes führte auf folgende Zusammensetzung:



	Berechnet für $C_7H_6S_2O_6Ba + H_2O$.	Gefunden.
Ba	33.82 pCt.	33.57 pCt.
S	15.80 -	15.92 -
H_2O	4.44 -	4.59 -

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, ist aber nur schwer in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Das Krystallwasser kann vollständig erst bei Temperaturen über 100° ausgetrieben werden.

Das Kalisalz, aus dem Bariumsalz bereitet, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in durchsichtigen Krystallkrusten ab. Es ist zusammengesetzt nach der Formel:



	Berechnet für $C_7H_6S_2O_6K_2 + H_2O$.	Gefunden.
S	18.47 pCt.	19.17 pCt.
H_2O	5.19 -	4.87 -

Ist in Wasser nicht so leicht löslich wie das Barytsalz. Das Krystallwasser geht bei 160—165° vollständig fort.

Das Chlorid der Toluoldisulfosäure ist aus dem Kalisalze leicht erhältlich. Ein Gemisch des gut getrockneten Kalisalzes und Phosphorpentachlorid reagirt schon in der Kälte; zweckmässig ist es, die Mischung kurze Zeit gelinde zu erwärmen. Nach dem Auswaschen und Trocknen kann das Chlorid aus Aether in Form von prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 52° erhalten werden. Oft bleibt das Chlorid nach dem Verdunsten des Aethers längere Zeit eine ölige Flüssigkeit; durch Hinzufügen eines Chloridkrystalles erstarrt die Masse sehr rasch krystallinisch. Wird das Chlorid mit alkoholischem Ammoniak übergossen, so tritt von selbst lebhafte Reaction unter Erwärmen ein; durch fortgesetztes Erhitzen am Rückflusskühler wird

alles Chlorid in das Amid umgewandelt. Das vom ausgeschiedenen Salmiak abgegossene Filtrat hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols eine krystallinische Masse. Aus Alkohol oder Wasser lässt sich der Körper in Form von Prismen vom Schmelzpunkt 185—186° krystallisirt erhalten.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Prismen.

Nach den aufgezählten Resultaten ist wohl unzweifelhaft die von uns bereitete Säure als identisch mit der von Blomstrand erhaltenen, (von ihm α-Disulfotoluolsäure bezeichneten), zu betrachten. Es ist daher nicht zu erwarten, dass diese Säure, resp. ihr Kalisalz durch Erhitzen mit Kalihydrat Orcin liefert, denn Blomstrand hat gezeigt, dass durch die eben erwähnte Reaction α-Isorcin gebildet wird. In der That erhielten wir bei einigen Schmelzversuchen, welche allerdings nur mit kleinen Mengen Kalisalz vorgenommen wurden, kein Orcin, dagegen neben Salicylsäure, welche mit Eisenchloridreaction und Schmelzpunkt leicht zu identificieren war, eine geringe Menge eines andern Körpers. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, letztere Verbindung frei von schmierigen Beimengungen zu gewinnen; das Verhalten gegen Eisenchlorid, gegen Ammoniak und feuchte Luft etc. hat aber unzweifelhaft dargethan, dass Orcin nicht vorhanden sein kann, im Gegentheil zeigt die unreine Verbindung annähernd die Reactionen, welche Blomstrand für sein α-Isorcin angegeben hat.

Wir beabsichtigen im Anschluss an diese Mittheilung das Verhalten der Toluoldämpfe gegen erhitzte Schwefelsäure nach der Egli'schen Methode[1]) zu prüfen, um die möglicherweise sich bildende Disulfosäure mit den bereits bekannten zu vergleichen.

Ob aus den bis jetzt dargestellten Toluoldisulfosäuren unter gewissen Bedingungen durch Schmelzen mit KOH nicht doch Orcin gebildet wird, das können nur weitere Versuche lehren. Unwahrscheinlich ist nicht, dass hier, wie bei gewissen disubstituirten Benzolen, durch die Kalischmelze Umlagerungen eintreten können.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium (Polytechnikum).

---

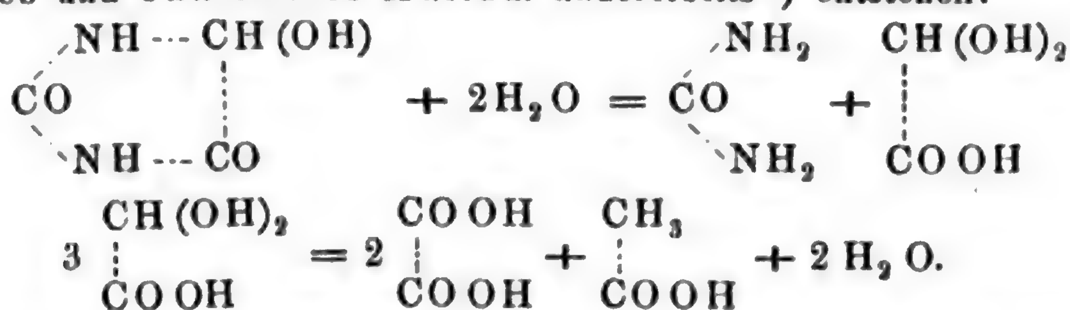
138. Ludwig Medicus: Spaltung des Glyoxalylharnstoffs.

(Eingegangen am 26. März.)

Im Anschlusse an meine früheren Versuche über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung,[2]) habe ich nun die Spaltung des Glyoxalylharnstoffs durch Kaliumhydroxyd unter-

[1]) Diese Berichte VIII, pag. 817.
[2]) Annal. Ch. Ph. 175, 230. Diese Ber. IX, 1162.

sucht. Es mussten dabei, wenn wirklich Glyoxalylharnstoff vorlag, Harnstoff und glyoxalsaures Kalium einerseits, essigsaures und oxalsaures Kalium andererseits[1]) entstehen:

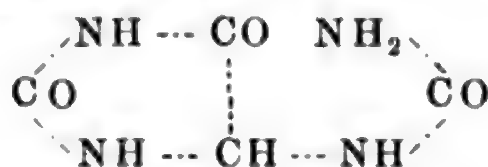


Der Versuch wurde mit einer abgewogenen Menge Kaliumglyoxalylharnstoff ausgeführt und wurde bestimmt, wieviel Ammoniak, Essigsäure und Oxalsäure sich bilden. Das Ammoniak wurde in Normalsäure aufgefangen; es entstanden 22.35 Th. Ammoniak (auf 100 Th. Kaliumsalz); nach den Gleichungen berechnen sich 22.06 Th. Die alkalische Lösung wurde dann mit Kohlensäure übersättigt und das essigsaure Kalium mit Alkohol ausgezogen; es wurden erhalten 21.51 Th. essigs. Kalium (berechnet 21.22). Das oxals. Kalium wurde als Calciumsalz gefällt und dieses als Calciumcarbonat gewogen:

Erhalten.	Berechnet.
44.35 Th.	43.27 Th.

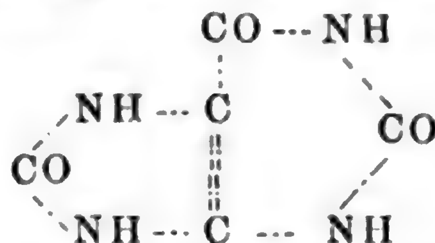
Diese Zahlen zeigen, dass das Kaliumsalz wirklich Kaliumglyoxalylharnstoff ist, und dass die Zersetzung glatt verläuft.

Durch die Synthese des Allantoins hat Grimaux[2]) die Constitution desselben festgestellt als



(vgl. auch die Spaltung durch Claus und Emde.[3])

Diese Formel bestätigt meine Harnsäureformel:

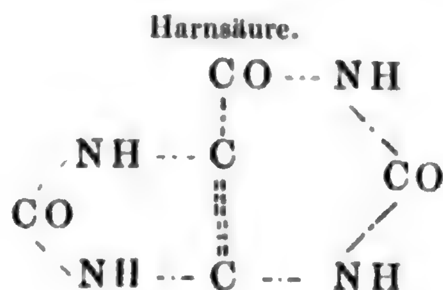


und giebt für die Allantursäure die Constitution des Glyoxalylharnstoffs. Deren Bildung bei Einwirkung von Salzsäure auf Allantoin lässt wenigstens keine andere Deutung zu.

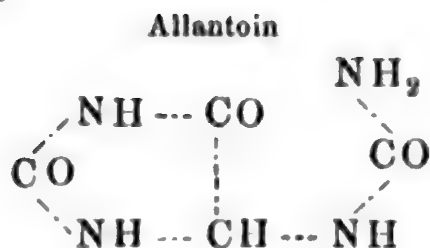
[1]) Claus u. Emde, diese Ber. VII, 229.
[2]) Diese Ber. IX, 1131.
[3]) Diese Ber. VII, 229.

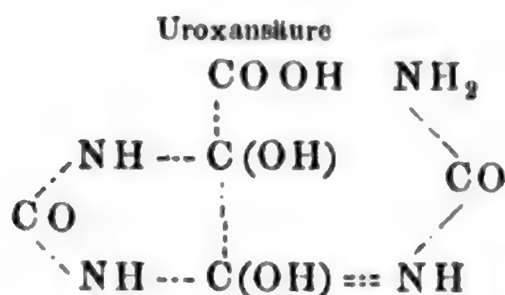
Es scheint demnach mein Glyoxalylharnstoff mit Allantursäure und Santanursäure identisch zu sein und folgender Zusammenhang unter den Oxydationsprodukten der Harnsäure in alkalischer Lösung zu bestehen:

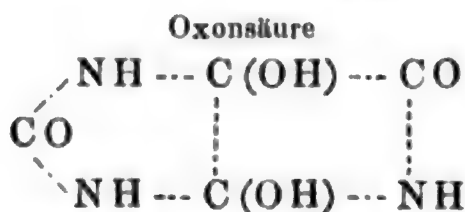
Die



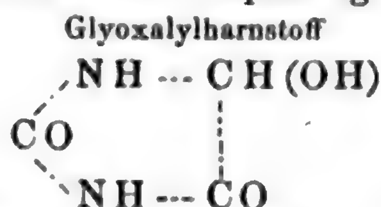
liefert







Alle diese liefern aber bei der Spaltung:



der sich schliesslich in Harnstoff und Glyoxalsäure zerlegen lässt.

Würzburg, März 1877.

---

139. F. Wöhler: Trennung des Arsens von Nickel und Kobalt.

(Eingegangen am 26. März.)

Den bekannten Methoden, Arsen von Nickel und Kobalt zu scheiden, kann noch die folgende hinzugefügt werden, die den Vorzug hat, dass man die lästige Behandlung mit Schwefelwasserstoff umgeht.

Man löst das Erz, Kupfernickel, Kobaltspeise, Speiskobalt in Königswasser auf, dampft, wenn nöthig, die meiste überschüssige Säure ab und fällt die Lösung siedendheiss mit kohlensaurem Natron. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag noch nass mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Oxalsäure übergossen. Hierbei werden beide Metalle in Oxalate verwandelt, während alle

Arsensäure davon getrennt wird und nebst dem Eisenoxyd in Lösung geht. Das Gemenge von oxalsaurem Nickel und Kobalt wird vollkommen ausgewaschen; beide können dann nach Langier's Verfahren durch Ammoniak getrennt werden.

Enthielt das Erz Kupfer, so könnte dieses, vor der Fällung mit kohlensaurem Natron, durch mit Wasserstoffgas reducirtes, fein vertheiltes Eisen gefällt werden, worauf freilich die aufgelösten Eisenmassen höher oxydirt werden müssen.

Speiskobalt kann vorher geschmolzen und dadurch ein grosser Theil des Arsens entfernt werden.

---

140. Albert Atterberg: Zur Kenntniss der α-Derivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 26. März.)

In einem früheren Aufsatz (d. Ber. IX, 1734) habe ich über die Constitution der mit β, γ und ζ bezeichneten Dichlornaphtaline meine Auffassung mitgetheilt. Für die Richtigkeit der daselbst gezogenen Schlüsse kann ich jetzt noch einige Thatsachen als Beweise anführen.

Für das in Nadeln krystallisirende, bei 67—68° schmelzende β-Dichlornaphtalin habe ich, seiner Darstellung aus α-Nitronaphtol zufolge, den Schluss gezogen, dass es seine beiden Chloratome in derselben Hälfte des Naphtalinmoleküls enthalten muss. Es ist mir jetzt gelungen, einen mehr directen Beweis dafür zu geben, durch Ueberführung des β-Dichlornaphtalins in eine Dichlorphtalsäure. Das β-Dichlornaphtalin wurde zu diesem Zweck mit Salpetersäure von 1.3 Volumg. längere Zeit gekocht. Nach Verdampfen der Salpetersäure wurde aus dem öligen Rückstand die entstandene Dichlorphtalsäure durch Wasser extrahirt. Zur Reinigung wurde sie dann umkrystallisirt und endlich sublimirt. Das resultirende Anhydrid bildete hübsche, glänzende Nadeln von dem Schmelzpunkt 185—186°. Die Analyse desselben ergab: $Cl = 32,39$; $C = 43.50$; $H = 1.61$ (ber. $Cl = 32.72$; $C = 44.24$; $H = 0.92$). Wahrscheinlich ist die Säure mit der von mir aus δ-Trichlornaphtalin gewonnenen Dichlorphtalsäure identisch.

Von dem in Schuppen krystallisirenden, bei 107° schmelzenden γ-Dichlornaphtalin habe ich in dem genannten Aufsatz gefolgert, das es die beiden Chloratome in verschiedenen Naphtalinhälften enthalten muss. Ich habe jetzt versucht, auch dieses Dichlornaphtalin wie das vorige in eine Phtalsäure überzuführen. Ich bekam aber so eine Nitrochlorphtalsäure $C_6H_2ClNO_2(CO.OH)_2$, welche ich in ihr Anhydrid und Kaliumsalz übergeführt habe. Das Anhydrid zersetzte sich bei erneuerter Sublimation. Das Kaliumsalz war sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirte bei langsamem Verdunsten in grossen

Krystallen, die beim Erhitzen über 300° explodirten. Bei der Analyse desselben wurde erhalten: K = 24.47; Cl = 10.97; N = 4.18, was der Formel $C_6 H_2 Cl NO_2 (CO.OK)_2$ entspricht (ber. K = 24.37; Cl = 11.03; N = 4.35). Dieselbe Säure scheint beim Kochen des (noch nicht genauer untersuchten) Tetrachlorids des γ-Dichlornaphtalins mit Salpetersäure, wie auch aus dem flüssigen α-Monochlornaphtalin zu entstehen. Eine stickstofffreie Monochlorphtalsäure konnte ich nicht erhalten. Die Entstehung der Nitromonochlorphtalsäure, also einer nur einfach chlorsubstituirten Phtalsäure aus dem γ-Dichlornaphtalin beweist die Richtigkeit meines Schlusses über die Constitution des letzteren.

In dem vorigen Jahrgange der Berichte (S. 1731) habe ich ein Amidochlornaphtalin beschrieben, das ich dargestellt habe, um dasselbe, wenn möglich, in das rhomboëdrische ζ-Dichlornaphtalin (Schmelzp. 83°) überzuführen. Dieses Amidochlornaphtalin wurde aus Nitro-γ-Dichlornaphtalin erhalten. Da letzteres in das bei 131° schmelzende Trichlornaphtalin übergeführt werden kann, und das Trichlornaphtalin allen drei γ-, β- und ζ-Dichlornaphtalinen entspricht (Ber. IX, 1734), so kann gefolgert werden, dass die fragliche Amidoverbindung entweder dem β-Dichlornaphtalin oder dem ζ-Dichlornaphtalin entsprechen muss. Um diese Frage klarzustellen, habe ich das dem β-Dichlornaphtalin wirklich entsprechende Amidochlornaphtalin dargestellt.

Dieses Amidochlornaphtalin wurde bereitet durch Reduction der entsprechenden, bei 85° schmelzenden Nitroverbindung, welche ich in β-Dichlornaphtalin übergeführt habe. Als Reductionsmittel wurde Zinn und Salzsäure angewandt. Es wurde so ein schwerlösliches Salz erhalten, das sich als zinnfrei erwies und bei der Analyse folgende Zahlen ergab: C = 55.95; H = 4.49; direct fällbares Cl = 16 67 (berechnet C = 56.08; H = 4.21; Cl = 16.58). Hieraus berechnet sich die Formel $C_{10} H_6 Cl NH_2 + H Cl$. Aus der Lösung des Salzes wurde durch Ammon die freie Base abgeschieden. Diese zeigte den Geruch des α-Naphtylamins, oxydirte sich schnell an der Luft und besass den Schmelzpunkt 85—86°.

Aus den genannten Eigenschaften geht hervor, dass dieses neue Amidochlornaphtalin mit dem aus Nitro-γ-Dichlornaphtalin gewonnenen nicht identisch, sondern nur isomer ist, denn das letztere zeigte den Schmelzp. 91° und gab ein leicht lösliches Hydrochlorat.

Es musste demnach die bei 91° schmelzende Base ihrer Constitution nach dem ζ-Dichlornaphtalin entsprechen. Bei Behandlung des Hydrochlorats der Base mit Kaliumnitrit und Salzsäure ist es mir auch gelungen, eine kleine Quantität von den so charakteristischen, rhomboëdrischen Krystalle des ζ-Dichlornaphtalins zu gewinnen, ein neuer Beweis für die Richtigkeit meiner Schlüsse über die Constitution der fraglichen Chlornaphtaline.

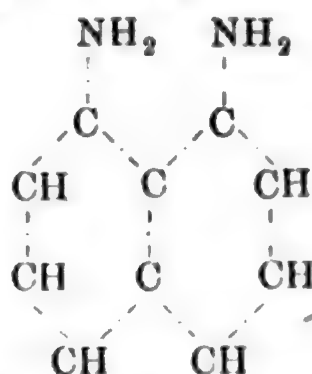
In dem genannten Aufsatz (S. 1736) habe ich übrigens versucht einen Beweis für die Existenz von vier α-Stellungen in dem Naphtalinmolekül zu geben. Ein schäferer Beweis aber als der dort angeführte lässt sich leicht liefern.

Wie Koninck und Marquardt (1872) und ich später (1876) gefunden haben, lässt sich nämlich Nitronaphtalin in α-Monochlornaphtalin überführen. Es nehmen also bei diesen Verbindungen die Nitrogruppe und die Chlorgruppe ganz dieselbe Stellungen ein. Das Monochlornaphtalin aber lässt sich in eine Nitroverbindung überführen und diese dann in β-Dichlornaphtalin (d. Ber. IX, 1187). Das Nitronaphtalin lässt sich seinerseits in zwei verschiedene Dinitronaphtaline überführen und diese in zwei verschiedene Dichlornaphtaline, γ und ζ. Alle drei Dichlornaphtaline, β, γ und ζ enthalten also ein Chloratom in der Stellung der Nitrogruppe des Nitronaphtalins. Die drei übrigen Chloratome der drei Verbindungen müssen zu jenem ersten Chloratom verschiedenartige Plätze einnehmen, weil sonst die drei Verbindungen nicht verschieden sein könnten. Ich habe aber kürzlich bewiesen, dass alle Chloratome der fraglichen Verbindungen die α-Stellung besitzen. Es geht dadurch deutlich hervor, dass sich im Naphtalinmolekül nicht weniger als vier α-Stellungen vorfinden müssen. Das Naphtalin ist also ein sehr symmetrisch gebauter Kohlenwasserstoff, und für die Constitution desselben können nur solche Formeln einen richtigen Ausdruck geben, die wie die Formel Graebe's symmetrisch gebildet sind.

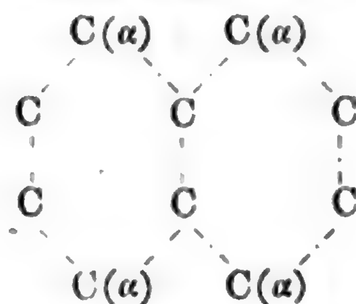
Ueber die gegenseitige Stellung der vier mit α bezeichneten Wasserstoffatome des Naphtalinmoleküls lässt sich bisher nichts mit vollständiger Sicherheit bestimmen. Wichelhaus (1870) und Liebermann (1873) hatten ursprünglich angenommen, dass zwei in demselben Benzolkern vorkommende Gruppen sich zu einander in Orthostellung befinden sollten. Nachdem es aber jetzt für das Chinon des Benzols sehr wahrscheinlich gemacht worden ist, dass die Sauerstoffatome desselben die Parastellung einnehmen, hat Liebermann kürzlich auch für das Naphtochinon und nahestehende Verbindungen die Parastellung angenommen. Die Existenz des Phenanthrenchinons mit benachbarten Sauerstoffatomen zeigt jedoch, dass die Chinonbildung nicht als sicheres Kennzeichen der Parastellung angewandt werden kann. Ich habe dennoch gleichfalls ähnliche Formeln für die α-Verbindungen des Naphtalins angewandt, und zwar folgender Betrachtungen zufolge.

Aguiar hat bei seiner Untersuchung der aus den Dinitronaphtalinen gewonnenen Diamidonaphtaline gefunden, dass die aus β-Dinitronaphtalin dargestellte Aminbase mit Leichtigkeit condensirte Derivate ungewöhnlicher Art liefert. Unter den von ihm dargestellten mag die durch salpetrige Säure entstehende $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\}N$ genannt

werden. Das β-Diamidonaphtalin gleicht also in dieser Hinsicht sehr dem Orthophenylendiamin und verhält sich wie die Orthoverbindungen des Benzols, da nach Ladenburg nur die Orthoverbindungen solche condensirte Derivate liefern. Indessen muss das β-Diamidonaphtalin als aus β-Dinitronaphtalin entstehend die Amidogruppen in verschiedenen Hälften des Naphtalinmoleküls enthalten. Das Amin kann darum keine wirkliche Orthostellung besitzen; die Amidogruppen können trotzdem eine möglichst benachbarte Stellung einnehmen, und bei Anwendung der Graebe'schen Naphtalinformel kommt man dadurch auf folgende Formel für das β-Diamidonaphtalin:



Es sollte darum die α-Stellung folgende sein:



Um dies endgültig festzustellen, wäre es nöthig, α-Derivate des Naphtalins in Benzolderivate gekannter Constitution überzuführen. Ich habe in dieser Hinsicht einige Versuche gemacht, die aber noch nicht endgültige Resultate geliefert haben.

Upsala, März 1877.

---

141. E. Schunck und H. Roemer: Zur Kenntniss des Purpurins. Verwandlung des Purpurins in Chinizarin.

(Eingegangen am 26. März.)

Das Purpurin, jetzt seit nahezu 50 Jahren bekannt, ist seiner interessanten Eigenschaften wegen, und in Folge seiner Bedeutung als Farbstoff Gegenstand wiederholter Untersuchungen gewesen. Doch weichen die Resultate derselben zum Theil merklich von einander ab. Die Analysen deuten alle auf eine mehr oder minder grosse Beimengung an Alizarin hin, ausgenommen etwa die von Schützenberger und Schiffert. Erst Graebe und Liebermann beseitigten jeden

Zweifel betreffs der Formel des Purpurins, indem sie es als Abkömmling des Anthracens und als ein Trioxyanthrachinon erkannten.

Die Methoden der Trennung des Purpurins vom Alizarin, welche man bis zum Jahre 1864 kannte, waren in der That sehr mangelhaft. Erst durch das Kopp'sche Verfahren ist es möglich geworden, die beiden Körper im Grossen leicht, wenn auch nicht scharf zu trennen. Das Handelsprodukt enthält gewöhnlich noch mehrere Procente an Alizarin, neben einigen anderen, jedoch verhältnissmässig leicht zu entfernenden Körpern. Selbst in einem Purpurin, welches in der Fabrik von Kahlbaum in Berlin sorgfältig gereinigt, unter Anderem zu wiederholten Malen aus Alaunwasser umkrystallisirt worden war und den Charakter ziemlicher Reinheit an sich trug, liessen sich durch die von uns auf Seite 175 dieses Jahrganges der Berichte angegebenen Methode, noch geringe Mengen von Alizarin nachweisen. Dieselben entfernten wir durch nochmaliges Aufnehmen in Alaun, unter Zurücklassung des darin schwer löslichen Antheils und darauf folgendes mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol. Dieses letztere ist zur Erlangung eines absolut reinen Produktes ganz unerlässlich.

Die Sublimation als Reinigungsmittel anzuwenden ist nur bei einem rohen Purpurin und bei geringen Mengen zu empfehlen. Sie liefert kein alizarinfreies Produkt, da das Alizarin bei ungefähr derselben Temperatur wie das Purpurin sublimirt.

Die Eigenschaften des Purpurins sind theils ungenau, theils nicht in dem Grade ausführlich angegeben (so ist z. B. der Schmelzpunkt noch nicht bekannt), wie es wohl bei einem Körper wünschenswerth ist, der schon jetzt so viele Isomere aufzuweisen hat. Wir haben dieselben deshalb an einem alizarinfreien Purpurin festgestellt, welches einen constanten scharfen Schmelzpunkt hatte, denselben, nachdem es durch die Acetylverbindung gegangen war.

Eine Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

C	65.33 pCt.,
H	3.47 -

Die Formel $C_{14}H_8O_5$ verlangt

C	65.62 pCt.,
H	3.12 -

Eigenschaften.

Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe (nach Strecker und Wolff mit rother Farbe). Krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, die 1 Molekül Wasser enthalten; ihre Farbe schwankt von orangeroth bis orangegelb. Aus starkem Alkohol krystallisiren kleinere, tiefroth gefärbte Nadeln, welche wasserfrei sind; die wasserhaltigen Krystalle werden bei 100° tiefroth und wasserfrei.

Sie verlieren an Gewicht:

Versuch I.	Versuch II.
6.56 pCt.	6.32 pCt.

Die Formel $C_{14}H_8O_5 . H_2O - H_2O$ verlangt eine Gewichtsabnahme von 6.56 pCt.

Das Purpurin fängt nicht wie Schützenberger angiebt bei 250° sondern bei 150° an zu sublimiren. Das Sublimat besteht aus federartigen und nadelförmigen Krystallen. Ein grosser Theil verkohlt. Sublimirtes Purpurin krystallisirt gewöhnlich ohne Wasser, nur sehr selten, unter nicht genau festzustellenden Bedingungen erhält man die langen, wasserhaltigen Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 253°.

Mehrmaliges Sublimiren drückt denselben merklich herab, was auf eine Zersetzung hindeutet; krystallisirt man das Sublimat zu wiederholten Malen aus Alkohol um, so wird der Schmelzpunkt bei eben erwähnter Temperatur wieder constant.

Löslich in kochendem Wasser mit tiefgelber, in's Rothe spielender Farbe. Beim Erkalten scheiden sich orangefarbene Nadeln aus. Die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder.

Löslich in Aether mit tiefgelber Farbe. Fluorescenz. Zwei Absorptionsbänder, das eine fällt mit der *F*-Linie zusammen, das andere liegt dicht an der Linie *E*, nach dem rothen Theil des Spectrums hin.

Leicht lösslich in kochendem Eisessig. Dieselben Bänder wie die ätherische Lösung. Beim Erkalten krystallisiren dunkelrothe Nadeln.

Löslich in Schwefelkohlenstoff mit gelber Farbe, beim Erkalten in Nadeln krystallisirend. Dieselben Bänder wie die ätherische Lösung.

Leicht löslich in siedendem Benzol mit dunkelgelber Farbe. Krystalle, Nadeln. Absorptionsbänder wie die der ätherischen Lösung.

Löslich in concentrirte Schwefelsäure mit rosenrother Farbe. Die Lösung zeigt drei Absorptionsbänder. Das eine liegt im Gelb, die beiden anderen stimmen mit denen der ätherischen Lösung überein.

Löslich in Kali- und Natronlauge mit hochrother Farbe, an den Rändern purpurn. Die Lösung zeigt zwei Bänder im Grün. In alkoholischer Natronlauge beinahe unlöslich.

Löslich in Natroncarbonat mit derselben Farbe und denselben Absorptionserscheinungen als in kaustischem Kali.

In Ammoniak ebenso.

Ganz unlöslich in kochendem Baryt- und Kalkwasser, einen purpurrothen Lack gebend.

Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Kupferacetat einen gelben Niederschlag.

Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothvioletten Niederschlag, löslich im grossen Ueberschuss des Fällungsmittels.

Mit kochendem Alaunwasser erhält man die bekannte gelbrothe, stark fluorescirende Lösung. Sie zeigt dieselben Bänder wie die alkoholische Lösung. Beim Erhalten scheidet sich ein Niederschlag aus, der zum Theil aus freiem Purpurin besteht, zum Theil aus einer Purpurin-Thonerdeverbindung. Versetzt man eine Lösung von Purpurin in Soda mit Alaun, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, so bildet sich der in Wasser und Soda ganz unlösliche, rosenrothe Lack des Purpurins. Ueberschüssiger Alaun löst ihn beim Kochen auf.

Schon früher[1]) haben wir gezeigt, dass eine alkalische Purpurinlösung beim Stehen an der Luft entfärbt und das Purpurin dabei oxydirt resp. zerstört wird. Herr Vogel[2]) glaubt, dass dieses Verhalten auf der ausserordentlichen Lichtempfindlichkeit der Lösung beruhe und dass dabei das Absorptionsvermögen für die gelben Strahlen eine Rolle spiele. Wir schreiben dies Verhalten einzig und allein dem Sauerstoff der Luft zu und sehen den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme darin, dass eine alkoholische Purpurinlösung unter Abschluss der Luft ihre Farbe dauernd beibehält, sowohl der Einwirkung des Sonnen- als des Lampenlichtes ausgesetzt. Andererseits wird eine Lösung, zu welcher die Luft Zutritt hat, auch beim Stehen im Dunklen entfärbt.

Derivate des Purpurins.

Sie lassen sich zum Theil nicht ganz so glatt darstellen als die des Alizarins und verwandter Körper. Besonders ist dies bei den Methyl- und Aethylderivaten der Fall. Es bilden sich verchiedene Nebenprodukte, welche die Reinigung erschweren, ja dieselbe unmöglich machen, wenn man mit nur mässigen Quantitäten arbeitet. Schützenberger und Schiffert[3]) haben ein Aethylderivat beschrieben und analysirt. Die Zahlen, welche sie finden, lassen sich jedoch weder mit einem Mono-, Di- oder Triäthylderivat gut vereinbaren.

Triacetylpurpurin.

Erhalten mit Essigsäureanhydrid bei 180°. Es ist schon von Liebermann und Giesel[4]) dargestellt worden. Wir finden den Schmelzpunkt etwas höher 198—200°. Jedoch findet bei 193° ein geringes Zusammensintern statt. Die bei 110° getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Werthe

C	62.71
H	3.81.

[1]) Diese Ber. X, 175.
[2]) Diese Ber. X, 159.
[3]) Schützenberger und Schiffert. Traité des mat. color. II, 129.
[4]) Diese Ber. IX, 332.

Die Formel $C_{14} H_5 (C_2 H_3 O)_3 O_5$

C	62.82
H	3.66.

Schon verdünnte, wässrige, kalte Kalilauge führt die Verbindung in Purpurin über. Concentrirte Salpetersäure löst sie mit gelbbrauner Farbe, auf Zusatz von Wasser fallen gelbe Flocken; diese lösen sich in Kalilauge mit schön rosenrother Farbe, und zeigen die Bänder des Purpurins.

Bromverbindung.

Digerirt man Purpurin mit schwefelkohlenstoffhaltigem Brom mit aufrecht stehendem Kühler, so entwickelt sich sofort Bromwasserstoff; zur vollständigen Bromirung ist jedoch eine Temperatur von 150—200° erforderlich. Man erhält so eine aus Eisessig in tief rothen glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 276° liegt. Sie ist sowohl in Eisessig als in Alkohol schwerer löslich als das Purpurin. In ihren sonstigen Eigenschaften ist sie demselben äusserst ähnlich, jedoch sublimirt sie fast ohne Zurücklassung von Kohle.

Die Analyse zeigte, dass sich ein Monobromprodukt gebildet hatte.

	Gefunden.	
	I.	II.
Br	23.26 pCt.	23.38 pCt.

Die Formel $C_{14} H_7 Br O_5$ verlangt
23.88 pCt.

Das Verhalten des Purpurins gegen Brom ist deshalb von besonderem Interesse, weil unter denselben Bedingungen das Isopurpurin nach Perkin[1]) 2 Brom, das Flavopurpurin, wie wir demnächst zeigen werden, 3 Brom aufnimmt.

Einwirkung hoher Temperatur auf das Purpurin.

Als wir Purpurin, welches ein reines Spectrum, frei von den Bändern des Alizarins gab, für einige Stunden einer Temperatur von 300° ausgesetzt hatten, fanden wir, dass sich dasselbe alsdann mit rothvioletter Farbe in Alkalien löste. Nach längerem Erhitzen war alles Purpurin unter starker Verkohlung zersetzt. Die Röhren öffneten sich ohne Druck, der Inhalt gab mit Kalilauge eine violette Lösung, welche Absorptionsbänder zeigte und zwar in derselben Lage aber etwas breiter als die, welche Alizarin giebt. Die alkoholische Lösung des Produktes wurde zur Reinigung mit alkoholischem Bleiacetat behandelt; es schied sich das ganz unlösliche Bleializarat aus und in dem rothgelb gefärbten Filtrat fand sich Chinizarin in Form seiner

[1]) Journ. Chem. Soc. XI, 425.

Bleiverbindung. Es fragte sich nun, ob sich diese Körper aus dem Purpurin gebildet hatten oder ob sie in dem angewandten Purpurin enthalten und nur leichter nach Zerstörung desselben durch die hohe Temperatur nachzuweisen waren. Um dies zu entscheiden, suchten wir nach einem Reagens, welche uns das Mittel an die Hand gab in einem Gemenge von Purpurin nebst wenig Alizarin und Chinizarin, ersteres zu zerstören und letzte intact zu lassen. So fanden wir die Methode des Nachweises von Alizarin im Purpurin, die wir früher mittheilten.[1]) Was dort über Alizarin gesagt ist, gilt auch für das Chinizarin, da dasselbe ebenfalls nicht in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zerstört wird.

Das zu dem eben erwähnten Versuch angewandte Purpurin enthielt in der That kleine Mengen von Alizarin, jedoch keine Spur Chinizarin. Die Bildung des Letzteren war also erwiesen, nicht so die des Alizarins. Um diese Frage zu entschieden, gingen wir von einem alizarinfreien Purpurin aus. Wir erhitzten es unter denselben Bedingungen und fanden das Reactionsprodukt vollständig frei von Alizarin[2]); das gebildete Chinizarin konnte leicht in den schönen, hochrothen Krystallen erhalten werden, die den von Grimm[3]) angegebenen Schmelzpunkt 193—194° besassen. Auch die anderen von ihm angegebenen Eigenschaften fanden wir bis in die kleinsten Details an unserem Produkt wieder, so dass wir eine Analyse für nicht nöthig erachteten.

Um alles Purpurin zu zerstören, ist eine lang andauernde hohe Temperatur nöthig. Man thut besser, das Rohr mit dem Purpurin nur 6—7 Stunden auf 300° zu erhitzen und dann das Chinizarin vom unangegriffenen Purpurin und Nebenprodukten auf folgende Weise zu trennen. Zunächst kocht man einige Male mit verdünnter Sodalösung; diese nimmt den grössten Theil des unveränderten Purpurins, sowie der Nebenprodukte auf, darauf mit verdünnter Kalilauge. In diese Lösung leitet man Kohlensäure ein, hierbei fällt hauptsächlich das Chinizarin und das Purpurin bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt, gewaschen, wieder in Alkali gelöst und von Neuem Kohlensäure eingeleitet und dies Verfahren so oft wiederholt, bis kein Purpurin mehr im Filtrat nachzuweisen ist. Der Niederschlag besteht aus fast reinem Chinizarin, dem nur geringe Quantitäten eines in Alkohol unlöslichen Körpers beigemengt sind.

---

[1]) Diese Ber. X, 172.

[2]) Schiel, Liebig's Annalen 60,74 und dann Bolley, Journ. f. prakt. Chem. 99, 305 behaupteten, dass das Purpurin schon beim Sublimiren, also bei 150° oder beim Digeriren mit Wasser bei 200° Alizarin bilde. Rosenstiehl hat diese Angabe neuerdings (Compt. rend. 79, 669) für irrig erklärt.

[3]) Diese Ber. VI, 508.

Dieses zuerst von Auerbach[1]) zur Reinigung des Alizarins angegebene Verfahren, eignet sich vortrefflich, ja es ist vielleicht das beste für die Trennung kleiner Mengen Purpurin vom Alizarin. Man muss dabei nur zu concentrirte alkalische Lösungen vermeiden, weil sich dann auch das Purpurin niederschlägt.

Was die Eigenschaften des Chinizarins anlangt, so möchten wir noch bemerken, dass sie in mancher Hinsicht denen des Purpurins sehr nahe stehen. Seine Lösung in Alaun ist etwas röther als die des Purpurins, doch giebt sie dieselben Bänder. Die ätherische Lösung zeigt eine stärkere Fluorescenz, jedoch dieselbe Farbe und dasselbe Spectrum.

Die Ausbeute an Chinizarin ist keine befriedigende zu nennen; die Nebenprodukte sind in keine für die Analyse passende Form zu bringen, was es uns unmöglich macht, einen Schluss über das Wesen dieser merkwürdigen Umwandlung zu ziehen.

Manchester, 22. März 1877.

---

142. Carl Kraus: Bemerkung über Zuckerbestimmung.

(Eingegangen am 27. März.)

Die in No. 19 dieser Berichte Jahrgang 1876 und No. 2 Jahrgang 1877 erwähnte Methode der Zuckerbestimmung habe ich schon vor geraumer Zeit in Buchner's N. Repert. f. Pharm. (Bd. XXII, pag. 89) mitgetheilt.

Triesdorf, den 26. März 1877.

---

143. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 27. März.)

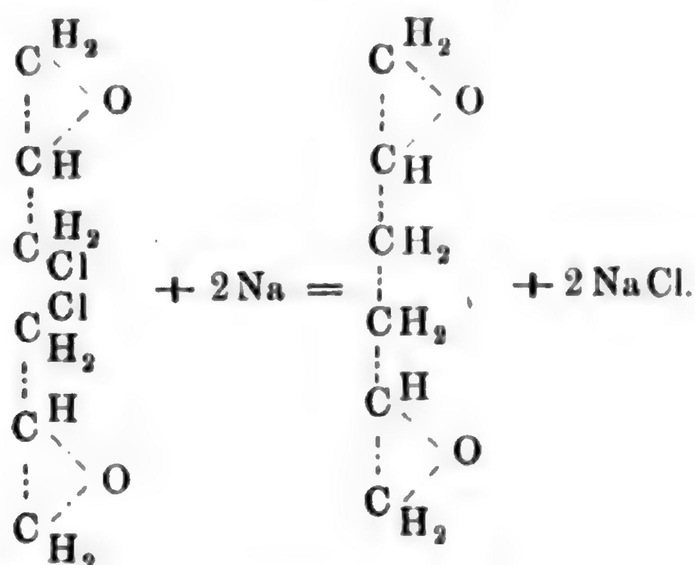
XXXVIII. Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin.

Nach den Angaben, die über diese Reaction aus dem Jahre 1871 von den Herren Hübner und Müller (Lieb. Ann. 159. 186) vorliegen, bildet sich dabei eine zwischen 218° und 225° C. siedende Verbindung, welche die genannten Forscher für einen zweiwerthigen Alkohol von der Formel $C_6 H_{12} O_2$, mit ringförmig verkettetem Kern C_6, angesprochen haben. Von anderen Beziehungen ausgehende Speculationen liessen uns diese Auffassung wenig wahrscheinlich erscheinen und veranlassten mich in Gemeinschaft mit Herrn G. Stein aus Bonn, das Studium der Einwirkung von Natrium auf Epichlor-

---

[1]) Auerbach, Wag. Jahresb. 1871, 796.

hydrin wieder aufzunehmen, speciell in der Hoffnung, dass dieselbe wenigstens theilweise, im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen möchte:



Wir hofften also zu dem Anhydrid eines vierwerthigen Alkohols vom einfachen Kohlenstoffkern C_6 zu gelangen, dessen nähere Untersuchung gar manches Interesse zu bieten versprechen musste.

Wenn unsere Untersuchungen in Folge vieler Schwierigkeiten, die sich ihnen entgegenstellten, auch heute noch nicht so weit vorgeschritten sind, dass wir die Entstehung der gewünschten Verbindung mit aller Bestimmtheit zu behaupten wagen können, so zögere ich um so weniger, die bis jetzt erhaltenen Resultate vorläufig mitzutheilen, als Herr Stein dieselben im nächsten Semester fortzusetzen beabsichtigt, und ich ihm dafür die Berechtigung sichern möchte.

Schon unsere ersten Versuche lehrten uns, dass die Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin (verdünnt mit absolutem Aether) durchaus nicht in glatter Reaction verläuft, sondern dass eine ganze Reihe der verschiedensten Produkte entsteht, zu deren genauerem Studium selbstverständlich die Anwendung bedeutenderer Mengen Epichlorhydrin nothwendig ist. Es handelte sich also zunächst um die Darstellung dieses Präparates in grösserem Maasstabe und da stiessen wir denn bei Anwendung der gewöhnlichen Methode — Behandeln von Dichlorhydrin mit Natronhydrat oder Kalihydrat — auf die schon von den meisten Chemikern, die sich in dieser Richtung beschäftigt haben, hervorgehobene Schwierigkeit der geringen Ausbeute. Wir haben Natron und Kali in fester Form — in wässrigen Lösungen der verschiedensten Verdünnungen — in alkoholischer Lösung — zur Anwendung gebracht — die Reaction durch Abkühlen gemässigt, wie durch Erwärmen unterstützt — nach Beendigung derselben theils direct destillirt, theils mit Aether ausgeschüttelt: Keinmal konnten wir aus 100 Gr. Dichlohydrin mehr als 30 Gr. Epichlorhydrin erhalten, während theoretisch 71,7 Gr. daraus entstehen sollten! Den Grund für diese ungünstige Ausbeute haben wir leicht eruirt: Etwa

die Hälfte des in Reaction gebrachten Dichlorhydrins wird stets in Glycerin verwandelt — Herr Stein hat sehr beträchtliche Mengen solchen regenerirten Glycerins dargestellt und nach der Destillation desselben im luftverdünnten Raum durch die Analyse dessen Identität festgestellt.

Für die Einwirkung des Natriums auf Epichlorhydrin tragen wir das erstere (etwas mehr als 1 Mol. auf 2 Mol.) in die Lösung des letzteren in etwa 5—6 Vol. Aether ein und haben dabei stets die Reaction genau, wie sie von Hübner und Müller beschrieben ist, beobachten können; dann versetzen wir, da eine Filtration der ausgeschiedenen braunen flockigen Masse unmöglich ist, direct mit Wasser, heben die ätherische Lösung ab, schütteln die wässrige Schicht[1]) noch mehrmals mit Aether aus und unterwerfen die vereinigten ätherischen Lösungen nach dem Entwässern mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation. Mit dem Aether gehen unverkennbare Mengen von Acroleïn über, dann folgt von 40°—80° C. eine sehr acroleïnreiche Flüssigkeit, dann von 80°—100° C. eine erhebliche Fraction, aus der sich beträchtliche Mengen bei 96°—98° C. siedenden Allylalkohols (durch die Analyse und die Oxydation mit Chromsäure nachgewiesen) isoliren lassen. Die von 100°—200° C. übergehenden Antheile sind nicht erheblich und enthalten nur wenig unverändertes Epichlorhydrin. Aus der von 200°—240° C. aufgefangenen Fraction haben wir etwa 10 pCt. des in Reaction gebrachten Epichlorhydrins an einem gelblich gefärbten, von 220°—230° C. siedenden Oel erhalten, das zunächst unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen hat. Die fortgesetzte Destillation liefert dann von 240°—320° C. ein zuletzt braun gefärbtes Oel, aus dem sich in der Kälte farblose Krystalle abscheiden, die wir jedoch ebenso wie die anderen höher siedenden Produkte noch nicht näher untersuchen konnten; endlich bleibt in der Retorte ein brauner, dickflüssiger, viel Chlorcalcium enthaltender Syrup zurück.

Was die von 220°—230° C. siedende Verbindung anbetrifft, so ergaben die Analysen der von 3° zu 3° getrennt aufgefangenen Theile Herrn Stein übereinstimmende Resultate: im Mittel 61,12 pCt. C und 9,51 pCt. H, also Zahlen, die mit den von den Herren Hübner und Müller (l. c.) gefundenen (61,6 pCt. C und 9,44 pCt. H im Mittel) harmoniren. — Allein wir fanden bald, dass die Substanz noch Chlor enthält und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, dieselbe chlorfrei zu erhalten. Nach wiederholten Destillationen wurden bei gleichgebliebenem C- und H-Gehalt 3,44 pCt., 3,43 pCt. und 2,91 pCt. Cl gefunden. — Stellt man die von Herrn Stein erhaltenen Zahlen den für die Formel $C_6 H_{10} O_2$ berechneten gegenüber:

[1]) In dieser wässrigen Lösung befindet sich das Natronsalz einer Säure (wahrscheinlich der Oelsäurereihe), mit deren Untersuchung Herr Stein soeben beschäftigt ist.

	Gefunden.	Berechnet.
C	61,12	63,1
H	9,51	8,7
Cl	3,26	—
O	26,11	28,2

so ist nicht zu verkennen, dass die Differenzen wohl kaum etwas Anderem als der Verunreinigung durch geringe Mengen einer chlorhaltigen Verbindung zugeschrieben werden können. An eine homogene Chlorverbindung wenigstens ist sicher nicht zu denken, denn diese müsste auf 1 Cl mehr als 50 C im Mol. enthalten, die Dampfdichtebestimmungen aber, die freilich auch mit dem chlorhaltigen Material ausgeführt sind, führen zu der Molekulargrösse 123, welche der von der Formel $C_6 H_{10} O_2$ verlangten 114 hinreichend nahe steht.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass unsere Verbindung in der Kälte direct Brom aufnimmt und beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auch dieses zu addiren scheint; allein weitere Angaben möchte ich noch verschieben, bis wir, im Besitz grösserer Mengen Materials, mit vollkommen reiner, chlorfreier Substanz die Versuche und die Analysen der dabei erhaltenen Produkte wiederholt haben.

XXXIX. Zur Kenntniss der Mellithsäure.

Nach den bekannten Untersuchungen von Frankland und Duppa (Lieb. Ann. 133, 70 und 135, 25) wird durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink etc. auf Oxalsäure-Aether die eine Carboxylsäure-Gruppe zu der Gruppe $-C\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ OH \end{cases}$ reducirt, indem Leucinsäure-Aether gebildet wird — während, wie ich später gezeigt habe (Lieb. Ann. 141, 55) die Aether anderer zweibasischer Säuren (Bernsteinsäure, Sebacinsäure) die Reduction einer ihrer Carboxylgruppen auf gleichem Wege nicht gestatten. Offenbar ist die Verschiedenheit in diesen Verhalten durch die Verschiedenheit in den Beziehungen, in denen die 2 Carboxylgruppen der betreffenden Säuren zu einander stehen, bedingt, insofern dieselben in der Oxalsäure direct mit einander verbunden, in den andern Säuren dagegen durch Kohlenwasserstoffreste von einander getrennt sind, deren Vorhandensein die Reducirbarkeit vermindert, resp. in diesem Falle aufhebt. Gegenüber dieser Erklärung, die sich auch noch durch andere Betrachtungen stützen lässt, musste es nun interessant erscheinen, zu untersuchen, wie es sich mit der Reductionsfähigkeit solcher mehrbasischer Säuren verhält, in denen die Carboxylgruppen weder direct zusammenhängen, noch durch Kohlenwasserstoffreste, sondern allein durch Kohlenstoffatome von einander

getrennt sind; und in diesem Sinne habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Poppe die Mellithsäure[1]) resp. deren Aether in Reaction gezogen. Ohne auf die ausführliche Beschreibung der angestellten Versuche, die Herr Poppe in seiner Dissertation niederlegen wird, hier einzugehen, sei nur hervorgehoben, dass auch die Mellithsäure auf diesem Wege nicht zu einer kohlenstoffreicheren, weniger basischen Verbindung reducirt werden kann, dass also die Oxalsäure in dieser Beziehung einzig in ihrer Art dasteht. —

Zu den oben erwähnten, sowie zu andern Versuchen, die ich theils weiter unten berühren, theils später mittheilen werde, bedurften wir grösserer Mengen Mellithsäure, und da es gegenwärtig nicht leicht ist, sich bedeutendere Quantitäten reiner Honigsteinkrystalle zu verschaffen, so ist es vielleicht nicht uninteressant, eine Methode anzuführen, die wir aufgefunden haben, um aus ganz unreinem, erdigem, fast schwarzem Honigstein in einfacher Weise reine Honigsteinsäure darzustellen. Wir digeriren die fein gepulverte, vielen Humus enthaltende Masse mit concentrirtem Ammoniak bei gelinder Wärme etwa 10—12 Stunden, erhitzen dann zum Kochen und filtriren kochend heiss; das fast schwarze Filtrat wird zur Trockne gebracht, und der trockne Rückstand mehrere Stunden auf 120°—130° C. erhitzt. Zieht man nun mit kochendem Wasser aus, so erhält man eine fast farblose Lösung, aus der reines mellithsaures Ammoniak auskrystallisirt, da die Ammoniaksalze der sogenannten Huminsäuren bei der Temperatur von 130° C. zersetzt, und in unlösliche Verbindungen übergeführt sind. Das mellithsaure Ammoniak wird mit essigsaurem Blei gefällt, und der weisse Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Das Filtrat giebt beim Eindunsten ganz reine Mellithsäure.

Die Mellithsäure zeigt als sechsbasische Säure in ihrem Verhalten manche interessante Analogie mit der dreibasischen Phosphorsäure. Ihren neutralen Salzen wird durch Eindampfen mit Salzsäure ein Theil der Base entzogen und so entstehen in Alkohol lösliche, sauere Salze, von denen Herr Poppe das aus alkoholischer Lösung schön krystallisirende Ammoniaksalz dargestellt hat. — In gleicher Weise treibt die Mellithsäure aus Chlormetallen beim Erhitzen der gemischten, concentrirten Lösungen Salzsäure aus unter Bildung sauerer Salze. Ob dabei Salze von der Formel: $Me_2H_4C_{12}O_{12}$ oder $MeH_5C_{12}O_{12}$ entstehen, haben wir noch nicht mit aller Sicherheit feststellen können, da diese saueren Salze schwer rein von freier Mellithsäure zu erhalten sind. — Ferner geben nicht zu verdünnte Mellithsäurelösungen mit ammoniakalischen Magnesialösungen schwere, krystallinische, dem

[1]) Versuche mit den 3 Phtalsäuren in der gleichen Richtung werden gegenwärtig im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Trippelphosphat sehr ähnliche Niederschläge von der Formel: $(NH_4)_2 . Mg_2 . C_{12}O_{12} + 15 H_2O$, die in heissem Wasser schwer löslich, durch Umkrystallisiren in grossen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen[1]) erhalten werden können. — In gleicher Weise haben wir ein prachtvoll krystallisirendes Magnesia-Kali-Doppelsalz dargestellt.

Weiter haben wir die Einwirkung von Zinkmethyl auf Mellithsäurehexachlorid zu studiren angefangen, in der Absicht, ein sechsfaches Aceton darzustellen; dabei sind wir aber bei der Darstellung des Hexachlorids auf Schwierigkeiten gestossen, insofern dieses nicht glatt, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von PCl_5, entsteht, sondern beträchtliche Mengen von Nebenprodukten, wie es scheint unter Abspaltung von Carboxylgruppen, gebildet werden, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind. Das Hexachlorid selbst ist rein nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, in welchem es leicht, die anderen Produkte schwer löslich sind, zu erhalten. Es krystallisirt aus Aether und Benzol sehr leicht in harten, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, die bei 190° C. schmelzen und etwa bei 240° C. in Blättchen sublimiren. — Ein Oxychlorid von der Formel $C_{12}O_8Cl_2$ hat Herr Poppe gleichfalls im reinen Zustand erhalten. — Das Produkt aus der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Hexachlorid stellen wir eben in grösseren Mengen behufs der näheren Untersuchung dar.

Freiburg, 24. März 1877.

144. A. Ladenburg: Ueber Ammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 31. März.)

Eine Arbeit, die ich kürzlich gemeinschaftlich mit einem Schüler, Stud. Struve, veröffentlicht habe, ist von V. Meyer wenigstens theilweise wiederholt worden. Dabei hat er in vielen Punkten mit uns übereinstimmende Resultate erhalten, und ich habe mit Befriedigung wahrgenommen, mit welcher Begeisterung Meyer die von uns entdeckten Körper beschreibt.

In einem und zwar in dem theoretisch wichtigsten Punkt findet Meyer von uns abweichende Resultate, und er erklärt darauf hin unsere Angaben für unrichtig und unbegreiflich irrthümlich. Hätte Meyer etwas weniger Selbstvertrauen gehabt und etwas mehr Genauigkeit bei der Wiederholung unserer Versuche angewendet, so würde er eine Erklärung für diese Abweichungen, eine Vervollständigung

[1]) Herr Poppe ist eben beschäftigt grössere Krystalle für die krystallographische Bestimmung zu ziehen.

unserer Angaben und gleichzeitig damit eine, wie ich meine, wichtige Thatsache gefunden haben.

In der That aber spricht Meyer Vermuthungen aus über das Auftreten der von uns beobachteten Erscheinungen, die ebenso viele Beschuldigungen gegen uns enthalten. Erst wird die Reinheit unserer Präparate spec. des Triäthylamins angezweifelt [1]), dann wird die Möglichkeit hervorgehoben die wässerigen Lösungen unsrer Jodüre seien von Benzylchlorid nicht getrennt worden, oder schliesslich glaubt Meyer befürchten zu müssen, wir hätten Triäthylamin und Benzylchlorid nicht in „äquivalenten" Mengen aufeinander einwirken lassen. Wenn auch, wie ich hoffen will, diese Vermuthungen keinen Glauben gefunden haben, sondern für das, was sie sind — ich spreche es absichtlich nicht aus — genommen wurden, so werde ich doch im Folgenden speciell jede einzelne dieser supponirten Fehlerquellen berücksichtigen und zurückweisen, dagegen sehe ich keine Veranlassung auf die naiven anderweitigen Vorwürfe, die Meyer mir macht, hier näher einzugehen. [2])

Da die angegriffene Arbeit nicht von mir, sondern nur unter meiner Aufsicht und Mitwirkung ausgeführt worden war, so habe ich diese Entgegnung zurückgehalten, bis ich selbst die angegriffenen Thatsachen wiederholt hatte, und ich werde mich hier auf das beschränken, was ich selbst beobachtet habe.

Das zu den Versuchen dienende Triäthylamin war, wie auch früher, von Kahlbaum bezogen und wiederholt rectificirt worden. Dasselbe gilt von dem Benzylchlorid (Siedepunkt 175—178°). Jetzt habe ich geglaubt, um mich von der Abwesenheit von Diäthylamin zu überzeugen oder event. dasselbe zu entfernen, das wie früher ge-

---

[1]) Wir können versichern, dass wir das Triäthylamin aus derselben Quelle bezogen haben wie Meyer.

[2]) In Bezug auf das Prioritätsrecht, das ich ihm gegenüber nicht gewahrt haben soll, erlaube ich mir noch die Bemerkung, dass in der ausführlichen Abhandlung von Meyer und Lecco, welche die früher kurz mitgetheilten Thatsachen zusammenfasste und ergänzte und welche ihrem ganzen Charakter nach wohl als eine abschliessende angesehen werden musste, von einer Weiterführung der Arbeit mit keiner Sylbe die Rede ist. Dort sind im Gegentheil die Schlüsse mit grosser Bestimmtheit ausgesprochen und nirgend wird bemerkt, dass sie einer weiteren Prüfung bedürften. Es heisst dort (Liebig's Annalen 180, 188): „Es ist wohl keine zu weit gehende Verallgemeinerung, wenn man hiernach eine analoge Constitution für alle Ammoniumchloride annimmt und somit für das einfachste derselben den Salmiak die Constitution

folgert, welche die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen zur nothwendigen Consequenz hat."

wonnene Triäthylamin (Siedepunkt 89—91°) mit Oxaläther behandeln zu sollen. Es wurde daher das Präparat mit reinem Oxaläther (etwa ½ Pfund des Gewichts) zusammengebracht, wobei keine Temperaturerhöhung entstand, damit einige Zeit am aufsteigenden Kühler erwärmt und dann wieder das Triäthylamin abdestillirt und zu den unten beschriebenen Versuchen benutzt. Auch der rückständige Oxaläther ward destillirt, er siedete constant bei 183° bis auf den letzten Tropfen, welcher beim Erwärmen mit Kali deutlichen Ammoniak- oder Amingeruch zeigte. Ob daraus auf die Anwesenheit einer Spur Diäthylamin geschlossen werden darf, will ich nicht entscheiden. Jedenfalls habe ich mit dem so gereinigten Präparat ganz dieselben Resultate erzielt wie früher.

Ich werde hier speciell und ausführlich einen Versuch beschreiben, eine Reihe anderer dagegen die im Ganzen ebenso, mit nicht in Betracht kommenden Modificationen ausgeführt wurden, nur erwähnen.

10 Theile Triäthylamin und 12 Theile Benzylchlorid (das molek. Verhältniss ist 101 zu 126.5) wurden im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Das erkaltete krystallinische Produkt mit Wasser behandelt, vom Oel durch Scheidetrichter und Filtriren getrennt, dann dreimal mit Aether geschüttelt und überschüssiger Aether nebst geringen Mengen noch bleibenden Triäthylamins im Wasserbade verdunstet. [1]) Um nun direct und bestimmt nachzuweisen, dass diese Lösung keine Dibenzylverbindungen enthält, [2]) wurde ein Theil derselben mit $PtCl_4$ gefällt und das so gewonnene Platindoppelsalz analysirt.

	Gefunden.	Berechnet für $(N(C_2H_5)_3C_7H_7Cl)_2PtCl_4$.
Pt	24.75	24.85
C	39.38	39.28
H	5.74	5.53.

Ein andrer Theil derselben Lösung wurde mit überschüssigem Silberoxyd zerlegt und filtrirt. Die erhaltene Lösung wurde in zwei Theile getheilt. Ein Theil wurde mit etwas HJ übersättigt, ein andrer genau damit neutralisirt. [3])

---

[1]) Dass in solchen Flüssigkeiten von Verunreinigung durch Benzylchlorid keine Rede sein kann, davon habe ich mich durch einen speciellen Versuch überzeugt. Wasser wurde mit Benzylchlorid geschüttelt, dann von dem bleibenden Oel durch Filtriren getrennt, einmal mit Aether geschüttelt und dann auf dem Wasserbade sowohl für sich als auch mit HJ eingedampft. Es war kein Geruch zu bemerken.

[2]) Möglicher Weise enthalten dieselben kleine Mengen von salzsaurem Triäthylamin. Ganz bestimmt will ich mich aber darüber noch nicht aussprechen, es ist auch für das Folgende unwesentlich.

[3]) Meine Jodwasserstoffsäure (sp. G. 1.4) war meist gelblich gefärbt. Die kleinen Mengen von Jod bewirken nur die Bildung von Perjodid, das in der Form eines gelben bis braunen Oels sich ausscheidet und die Flüssigkeit trübt. Ich habe

Der mit HJ übersättigte Theil wurde der Destillation über freiem Feuer unterworfen und diese so ausgeführt, dass die niedrig brennende Flamme einige Zoll von dem Drahtnetz entfernt war, um jede Ueberhitzung zu vermeiden. Gleich die ersten Tropfen zeigten deutlichen Geruch, der jedoch von Jod herrühren kann, welches wahrscheinlich durch Zersetzung von Jodbenzyl entsteht. Später ist daneben der Jodbenzylgeruch zu bemerken, der mit zunehmender Concentration der Flüssigkeit deutlicher hervortritt. Unterbricht man die Destillation so lange noch eine ansehnliche Menge Flüssigkeit im Kolben ist, um jede Möglichkeit einer Ueberhitzung auszuschliessen und setzt frische HJ (sp. G. 1. 4) hinzu und destillirt dann weiter, so erhält man geradezu unerträglich riechende Destillate. Und zwar kann man in dieser Weise die Destillation stundenlang fortsetzen bis die Reaction zu Ende ist. Dass somit bei der Destillation wässriger Lösungen von Triäthylbenzylammoniumjodür mit HJ Jodbenzyl entsteht, ist hierdurch erwiesen und zwar sind es nicht Spuren sondern wägbare Mengen, die gebildet werden. Ich habe in einzelnen Fällen sogar ölige Destillate und selbst die weissen Krystalle des Jodbenzyls erhalten. Es wäre mir ein Leichtes gewesen, den Körper zu isoliren und im reinen Zustande darzustellen, wenn ich darauf zunächst Werth gelegt hätte.

Auch die weitere Angabe, dass die Lösungen des Triäthylbenzylammoniumjodürs beim Eindampfen mit HJ auf dem Wasserbade den Geruch nach Jodbenzyl erkennen lassen, habe ich vielfach wiederholt bestätigen können. Der Verdampfungsrückstand zeigt noch tagelang das Vorhandensein von Jodbenzyl. Allerdings ist es mir unter 30 Mal etwa 2 Mal vorgekommen, dass der Versuch misslang. Ich glaube dies einem zu grossen Ueberschuss von HJ zuschreiben zu müssen, durch deren Zersetzung das Jodür vollständig in Perjodid verwandelt wurde.

Somit kann ich also erklären, dass die von Struve und mir gemachten Angaben über die Zersetzung des Triaethylbenzylammoniumjodürs durch HJ vollständig richtig sind, und weise energisch die von Meyer uns gemachten Vorwürfe über unrichtige und irrthümliche Angaben zurück.

Wenn ich so vollständige Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Resultaten nachgewiesen habe, so musste ich es aber als meine Aufgabe ansehen, eine Erklärung mit den entgegenstehenden

---

mir jetzt übrigens auch farblose HJ dargestellt und einen Theil meiner Versuche damit ausgeführt. Wenn man damit die oben erwähnten Lösungen neutralisirt, so bleibt die Flüssigkeit ganz klar und es bildet sich keine Spur eines gelben Oels. Ich begreife daher nicht wie Meyer schreiben kann: „Die alkalische Lauge wird mit reiner farbloser HJ genau neutralisirt, die Flüssigkeit von einer sehr geringen schwer filtrirbaren gelben Fällung abfiltrirt u. s. w.“

Angaben von Meyer zu versuchen und zwar nicht auf dem von ihm beliebten Weg vager Vermuthungen.

Dabei musste ich sofort die Möglichkeit einer molekularen Umlagerung ins Auge fassen. Während wir früher, ebenso wie ich in den vorstehend beschriebenen Versuchen stets die noch nicht eingedampfte Lösung des Jodürs durch HJ zerlegt hatten, hat Meyer im Gegentheil stets daraus das Jodür krystallinisch gewonnen und dieses erst der Einwirkung der HJ ausgesetzt. Ich dachte mir nun, es könne entweder beim Eindampfen oder bei der Krystallisation eine Veränderung der Constitution des gelösten Jodür vor sich gehen und ein Körper gebildet werden, der gegen HJ beständig ist. Ich ging daher jetzt zur Untersuchung des genau mit HJ neutralisirten Theils des Jodürs über.

Wird diese Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, so zeigt sich keinerlei Geruch oder Zersetzung. Es hinterbleibt ein farbloser Syrup, der erst bei längerem Verweilen auf dem Wasserbad zum Erstarren gebracht werden kann. Die so gewonnene weisse körnige Masse habe ich stundenlang auf dem Wasserbad stehen lassen, habe dann einen Theil davon in Wasser gelöst und mit HJ der Destillation unterworfen. Die ersten Destillate liessen kaum einen Geruch erkennen, während bei weiterer Destillation unter Zusatz von HJ (sp. G. 1.4) eine wenn auch schwach immerhin deutlich nach HJ riechende Flüssigkeit übergeht. Nicht wesentlich wurde das Resultat verändert, als ich die im Wasserbad getrockneten Krystalle noch im Luftbad auf 100^0—105^0 erhitzte.

Ich habe daher die eben erwähnte krystallinische Masse von Neuem in wenig Wasser gelöst, worin sie sehr leicht löslich ist und zur Krystallisation stehen gelassen. Den andern Tag fanden sich die hübschen wohl ausgebildeten Krystalle des Jodürs. Diese wurden nun pulverisirt, abgepresst und in wenig Wasser gelöst der Destillation mit HJ (sp. G. 1.4) unterworfen. Auch hier ging Anfangs eine geruchlose Flüssigkeit über, später aber nach erneutem Zusatz von HJ liess sich auch jetzt wieder ein schwacher Geruch nach Jodbenzyl erkennen.

Wenn ich auch bisher die von Meyer angegebenen Beobachtungen nicht vollständig bestätigen konnte, der behauptet, dass die Krystalle des Jodürs bei der Destillation mit HJ keine Spur von Benzyljodid erzeugen, so glaube ich doch aus meinen Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die wässrige Lösung des Jodürs sich gegen HJ wesentlich anders verhält als die eingetrocknete Lösung oder die ausgeschiedenen Krystalle.

Der Ansicht, dass in der Lösung neben dem Jodür $N(C_2H_5)_3C_7H_7J$ noch ein anders zusammengesetzter der Einwirkung des HJ unterliegender Körper (vielleicht $N(C_2H_5)_2(C_7H_7)_2J$) vorhanden sein

könne, welcher jene Unterschiede im Verhalten bedingt, kann ich durch die oben gegebene Analyse des zugehörenden Platindoppelsalzes entgegentreten und wie mir scheint bleibt daher nun die Hypothese übrig, das zunächst entstandene und in Lösung befindliche Triäthylbenzylammoniumjodür verwandle sich beim Eindampfen zur Trockne oder bei nachheriger Krystallisation mehr oder weniger vollständig in einen isomeren durch HJ nicht mehr zersetzbaren Körper. Dass dieser Körper mit dem aus Benzylamin und Jodaethyl gewonnenen Benzyltriaethylammoniumjodür identisch ist, erscheint mir mindestens wahrscheinlich. Es sprechen dafür mehrere Beobachtungen, die ich früher mit Struve schon gemacht hatte: zunächst die krystallographische Untersuchung der Jodüre, welche ihren Isomorphismus feststellte, dann der gleiche Schmelzpunkt und die nahe gleiche Löslichkeit in Alkohol der Perjodide.

Nach meiner jetzigen vorläufigen Ansicht, die allerdings noch einer strengeren Begründung bedarf, entsteht also aus Triaethylamin und Benzylchlorid ein Körper, der leicht in ein entsprechendes Jodid verwandelt werden kann, für das ich die Formel

$$N(C_2H_5)_3, C_7H_7J$$

annehme und welches verschieden ist von dem gleich zusammengesetzten aus Benzylamin und Jodaethyl gewonnenen Jodür, dem die Formel

$$N(C_7H_7)(C_2H_5)_2, C_2H_5J$$

zuerkannt wird. Ich nehme dann weiter an, dass das erste Jodür unter gewissen Bedingungen in das zweite übergehen kann[1]).

Schliesslich kann ich nur mit Genugthuung constatiren, dass Meyer die Identität der in Frage stehenden Verbindungen, welche zur Aufrechterhaltung seiner früheren Ansichten nothwendige Bedingung ist, jetzt als eine offene Frage behandelt und dass er die Richtigkeit unsers Vorwurfs, aus seinen Versuchen unrichtige Schlüsse gezogen zu haben, jetzt nachdem wir ihn darauf aufmerksam gemacht haben, einsieht. Ich hoffe, dass er nun nach genauer Wiederholung unsrer Versuche zu der Ueberzeugung gelange, dass auch seine Angaben über unsere vermeintlichen Irrthümer grundlos sind.

---

[1]) Nach den früher mit Struve gemachten Erfahrungen glaube ich auch in der Zersetzung der Chloride durch Kali ein Mittel zur Unterscheidung beider Körper gefunden zu haben, werde es jedoch erst ausführlich mittheilen, nachdem ich es nochmals speciell geprüft habe.

145. O. Wallach und P. Hunäus: Zur Kenntniss der gechlorten Acrylsäuren.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.
(Vorgetragen in der Sitzung von O. Wallach.)

Vor einiger Zeit wurde von dem Einen von uns mitgetheilt [1]), dass bei der Reduction des Chloralids mit Wasserstoff neben einigen anderen Verbindungen als Hauptprodukt eine Bichloracrylsäure gewonnen worden sei. Da es wünschenswerth war, letztere noch unbekannte Säure und alle gleichzeitig entstehenden Produkte zu studiren, so wurde Hr. Th. Heymer veranlasst, diese Untersuchung aufzunehmen und er konnte unter den Reactionsprodukten schon mit Sicherheit neben einer zweifach gechlorten eine einfach gechlorte feste Säure nachweisen. Da Hr. Heymer indess diese Untersuchung nicht zu Ende führen konnte, so haben wir, um in die vorliegenden Verhältnisse Klarheit zu bringen, dieselbe wieder aufgenommen und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Aus Chloralid, welches in Alkohol suspendirt ist, gewinnt man unter den früher (l. c.) schon erwähnten, anderen Orts ausführlicher zu beschreibenden Reactionsbedingungen eine Flüssigkeit, welche neben Aldehyd, wässerigem Alkohol und Chlorzink eine geringe Menge von Säureäthern und ein organisches Zinksalz enthält. Diese Flüssigkeit wird für sich oder mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen. Man erhält ein Destillat (I), welches Aldehyd, Alkohol und die Säureäther enthält. Der Rückstand, eine wässrige Lösung von Zinksalzen, wird mit concentrirter Salzsäure versetzt und die in Freiheit gesetzten, zum Theil sofort ölig sich ausscheidenden organischen Säuren mit Aether ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Aethers hinterbleibt ein schweres Oel (II), aus welchem beim Stehen eine Säure in dichten Krystallmassen (IIa) anschiesst. Die abgegossenen Mutterlaugen (IIb) setzen bei längerem Stehen zwar immer noch Krystalle ab, bleiben aber bei gewöhnlicher Temperatur der Hauptmenge nach flüssig und sind mit Wasserdämpfen fast gar nicht flüchtig.

Die Krystalle IIa wurden wiederholt aus Chloroform umkrystallisirt; die Säure setzt sich dabei gewöhnlich in feinen Nadeln ab, unter günstigen Bedingungen aber auch in prismatischen, glänzenden Krystallen, von welchen Hr. Dr. Bodewig eine Messung vorzunehmen die Güte hatte. Derselbe theilt uns darüber Folgendes mit:

„Prismatisch ausgebildete Krystalle des monosymmetrischen Systems.

Axen-Verhältniss:

$$a:b:c = 1.139:1:0.5209$$
$$\beta = 86.36.$$

[1]) Diese Berichte VIII, 1580.

Beobachtete Formen:

$p = \infty P (110); m = \bar{P} \infty (011)$.

Normale Winkel:

	Gemessen.	Berechnet.
* p : p vorne	97° 20′	
* p : m vorne	67° 37′	
* m : m (an c)	54° 55′	
* m : p hinten	72° 39′ (approx.)	71° 51′.

Die Krystalle dunsten an der Luft rasch ab, wodurch die Flächen rund und matt werden, wesshalb genaue Messungen nicht möglich sind. Dieselben spalten unvollkommen nach (110). Die Auslöschungsrichtungen stehen auf den Prismenflächen schief, auf einem zur Prismenzone senkrechten Schliffe diagonal. Im convergenten Lichte zeigen die Krystalle auf den Prismenflächen und auf den dazu senkrechten Schliffe lebhafte Farbenerscheinungen, welche eine starke Dispension der optischen Axen andeuten."

Diese Säure löst sich schwer in Wasser, ungemein leicht in Aether und Chloroform, ist sehr flüchtig, zersetzt sich beim Destilliren und schmilzt bei 76—77°. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt und dann rasch abgekühlt, erniedrigt die wieder erstarrte Substanz ihren Schmelzpunkt auf 63—64°. Die letztere Modification der Säure geht beim Aufbewahren aber wieder in die höher schmelzende über.

Die Analysen, welche von der Substanz ausgeführt wurden, stimmen gut für eine Bichloracrylsäure.

Gefunden wurde u. a.	25.8 pCt. C	1.8 pCt. H	50.2 pCt. Cl.
Berechnet für Bichloracrylsäure .	25.5 -	1.4 -	50.4 -
- - Bichlorpropionsäure	25.2 -	2.8 -	49.6 -
- - Bichlormilchsäure .	22.6 -	2.5 -	44.6 -

Ihrer Bildung aus Chloralid nach muss der Säure die Constitution $C Cl_2 = C H CO_2 H$ zugeschrieben werden. Bemerkenswerther Weise wird die Annahme, dass man es hier mit einer Acrylsäure zu thun hat, durch eine Reaction, welche man erwarten sollte, nicht bestätigt. Es ist uns nämlich nicht gelungen, weder bei niederer, noch in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur an die in Chloroform gelöste Säure oder ihren Aether Brom zu addiren. Der starke Procentgehalt an Chlor scheint demnach der Aufnahme des Halogen entgegenzuwirken. Durch dies abweichende Verhalten können aber die Resultate der Analysen um so weniger zweifelhaft werden, als auch alle Analysen von den Derivaten der Säure durch ihren Wasserstoffgehalt auf das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung hindeuten. Folgende Derivate wurden bis jetzt dargestellt.

Bichloracrylsäureäthyläther $C Cl_2 C H CO_2 C_2 H_5$ (gef. H = 3.7 pCt. berechnet für Bichloracrylsäureäther 3.6 pCt.. für Bi-

chlorpropionsäureäther 4.7 pCt.) ist eine stark riechende bei 173—175° siedende Flüssigkeit.

Das Silbersalz $CCl_2 CHCO_2 Ag$ (gef. H = 0.5 pCt. berechn. für bichloracrylsaures Silber = 0.4 pCt. für bichlorpropionsaures Silber = 1.2 pCt.) bildet ziemlich beständige, weisse Nadeln und kann aus heissem stark wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt werden.

Das Bariumsalz $(CCl_2 CHCO_2)_2 Ba + 5 H_2O$ bildet glänzende Schuppen, welche leicht löslich in Wasser sind und an der Luft und im Exsiccator Wasser verlieren.

Das Calciumsalz ist gleichfalls wasserhaltig, sehr löslich und krystallisirt in verwitternden Prismen.

Das Kalisalz stellt stark lichtbrechende Tafeln vor.

Das Zinksalz $(CCl_2 CHCO_2)_2 Zn + 2H_2O$ besteht aus langen, compacten Krystallen, das Mangansalz aus schwach gefärbten, warzenförmigen Aggregaten.

Das Chlorid $CCl_2 CHCOCl$ durch Wechselwirkung der freien Säure mit Phosphorpentachlorid dargestellt, siedet oberhalb 145° und geht durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas in das Amid $CCl_2 CHCONH_2$ über, welches aus Chloroform in verfilzten Nadeln krystallisirte und bei 112 bis 113° schmolz.

Bichloracrylsäureäther wurde mit Silberoxyd in zugeschmolzenen Röhren auf 125° erhitzt, der Röhreninhalt mit Alkohol aufgenommen und mit Aetzkalk verseift. Es resultirte ein Kalksalz von den Eigenschaften des malonsauren Kalks. Die aus diesem Kalksalz auf gewöhnlichem Wege gewonnene Säure schmolz bei 128 bis 129°, scheint also noch nicht ganz rein gewesen zu sein, da der Schmelzpunkt der Malonsäure meist um einige Grade höher angegeben wird.

Neben der beschriebenen Bichloracrylsäure liess sich beim Umkrystallisiren des Products IIa, namentlich wenn die Reduction des Chloralids absichtlich oder zufällig etwas weiter geführt war, aus den Mutterlaugen eine zweite, in Blättern krystallisirende Säure gewinnen, welche schon ihrer äusseren Form nach gar nicht mit der Bichloracrylsäure verwechselt werden kann. Diese Säure schmilzt in reinem Zustande zwischen 84 bis 85°, Verunreinigungen können den Schmelzpunkt indess sehr stark drücken. Analysen der freien Säure, ihres bei 143 bis 145° siedenden Aethers, ferner ihres Silber- und Kalksalzes beweisen, dass diese Verbindung nichts anderes als die Monochloracrylsäure $CClH = CHCO_2H$ ist. Letztere muss aber isomer mit der neulich von Otto [1]) aus der Bichlorpropionsäure $CH_3 CCl_2 CO_2H$ dargestellten Säure sein und identisch mit derjenigen, welche Werigo und Werner [2]) aus Glycerinsäure, Pinner [3])

[1]) Diese Berichte IX, 1594, 1876. X, 264.
[2]) Annalen der Chem. und Pharm. 170, 170.
[3]) Diese Berichte VIII, 964.

durch Reduction des Trichlormilchsäureäthyläther erhielt. Während nun aber Werigo und Werner den Schmelzpunkt ihrer Säure zu 65⁰ fanden, giebt Pinner an, dass dieselbe eine Flüssigkeit sei.

Es war von vorn herein nicht zu bezweifeln, dass diese abweichenden Angaben aus mehr oder weniger grossen Verunreinigungen erklärt werden müssten, welche der von jenen Forschern erhaltenen Säure anhafteten. Wir konnten denn auch leicht constatiren, dass bei der Reduction des Trichlormilchsäureäthyläthers dieselbe bei 84⁰ bis 85⁰ schmelzende Monochloracrylsäure entsteht wie bei der Reduction des Chloralids und Hr. Pinner theilt uns freundlichst mit, dass er inzwischen auch gefunden hat, dass die anfangs von ihm als Flüssigkeit beschriebene Säure in festem Zustand erhalten werden kann. Nicht ganz überflüssig ist vielleicht noch die Bemerkung, dass verunreinigte Mono- und Bichloracrylsäure einen starken Fettsäure-Geruch haben, während die reinen Säuren so gut wie geruchlos sind.

Was die weiteren bei der Reduction des Chloralids in alkoholischer Lösung entstehenden Nebenprodukte betrifft, so soll über deren Verhalten erst in einer ausführlichen Abhandlung berichtet und hier nur angeführt werden, dass die in dem oben mit I bezeichneten Destillat befindlichen Säureäther meist aus einem Gemenge von Mono- und Bichloracrylsäureäther bestehen und dass die flüssigbleibenden Säure-Mutterlaugen (IIb), mit Aetzkalk verseift, harzartige Kalksalze geben, aus welchen noch neue Mengen gechlorter Acrylsäuren gewonnen werden können. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Flüssigbleiben jener Antheile durch die Anwesenheit gechlorter Milchsäuren bedingt wird, welche ihrerseits unter Wasserabspaltung leicht in Acrylsäuren übergehen.

Als ganz allgemeines Resultat geht endlich aus unserer Untersuchung hervor, dass man sich zur Darstellung von Bichloracrylsäure mit Vortheil des Chloralids (Trichlormilchsäuretrichloräthylidenäthers) bedient, während besser Trichlormilchsäureäthyläther zur Reduction angewendet wird, wenn man Monochloracrylsäure gewinnen will.

---

146. W. Klobukowski: Zur Kenntniss des Azonaphtalins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXIX.)

Die Azoderivate des Benzols und seiner Homologen sind Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen und eine ansehnliche Anzahl ihrer Derivate ist bereits dargestellt worden. Es hat sich indessen das Studium der eigenthümlichen Körperklasse, welche man Azoverbindungen nennt, fast nur auf das Benzol und seine Homologen erstreckt. Dagegen hat man sich mit dem Studium der Azoderivate der Kohlenwasserstoffe mit mehr als einem Benzolkern bis jetzt nur

sehr wenig beschäftigt. Die zur Gewinnung der Azokörper in der Benzolreihe angewandten Methoden sind sehr zahlreich. Es war zunächst zu erforschen, ob dieselben auch zur Darstellung der Azoverbindungen der anderen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, wie z. B. des Naphtalins, angewendet werden können.

Ueber das Azonaphtalin sind bereits kurze Mittheilungen zuerst von Doer[1]), später Schichuzky[2]) erschienen. Ersterer erhielt diesen Körper durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Zinkstaub. Weitere Angaben über denselben, welche der Verfasser der citirten Mittheilung verspricht, sind bis jetzt nicht erfolgt. Schichuzky hat den Körper aus dem Naphtylamin durch Oxydation mit Bleioxyd gewonnen. Der Verfasser scheint nur die Thatsache, dass sich auf dem angedeuteten Wege Azonaphtalin bildet, festgestellt zu haben. Ausser der oben citirten kurzen Notiz in der Petersburger Correspondenz der chemischen Gesellschaft habe ich wenigstens in der Literatur keine Angaben über das Verfahren finden können.

Einwirkung von Kalilauge auf Nitronaphtalin.

Meine Bemühungen, das Azonaphtalin auf den durch die Erfahrungen in der Benzolreihe angedeuteten Wegen zu erhalten, sind leider ohne Ergebniss geblieben.

Destillation mit alkoholischer Kalilauge, welche auf das Nitrobenzol angewendet, eine so reichliche Ausbeute von Azobenzol liefert, hat in der Naphtalinreihe zu keinem Resultate geführt. Nitronaphtalin mit alkoholischem Kali in den verschiedensten Proportionen destillirt, hat stets nur die Bildung einer Base veranlasst, welche durch ein sorgfältiges Studium ihrer Eigenschaften als die schon längst bekannte Modification von Naphtylamin erkannt wurde. Der Erfolg war nicht besser, als das schwarze Product der Reaction mit Wasser oder Salzsäure behandelt und nach dem Trocknen für sich der Destillation unterworfen wurde.

Nicht glücklicher war ich, als ich im Hinblick auf die Beobachtung Rasenack's[3]), nach welcher bei der Destillation des Azoxybenzols mit Kochsalz eine bessere Ausbeute an Azobenzol erzielt wird, den schwarzen, alkalifreien, trockenen Reactionsrückstand mit Kochsalz der Destillation unterwarf. Es ging eine ölige Flüssigkeit über, später destillirte Naphtylamin. Die zuerst übergehende Flüssigkeit ist eine Base, welche von Naphtylamin verschieden zu sein scheint und eine genauere Untersuchung verdient.

Aus meinen, in mannigfachster Weise variirten Versuchen ergiebt sich, dass das Nitronaphtalin bei der Einwirkung der alkoho-

---

[1]) Doer, diese Berichte III, 291.
[2]) Schichuzky, diese Berichte VII, 1454.
[3]) Rasenack, diese Berichte V, 365.

lischen Kalilauge in einen schwarzen, harzigen Körper übergeht, der sich bei der trockenen Destillation der Hauptmasse nach in Ammoniak und Naphtylamin spaltet. Behandlung des schwarzen Körpers mit den verschiedensten Lösungsmitteln führte zu keiner krystallisirenden Verbindung.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Naphtylamin.

Ich habe zunächst den von Schichuzky beschriebenen Versuch wiederholt und kann die Resultate desselben in jeder Beziehung bestätigen. Der Verfasser macht keine näheren Angaben über die von ihm aufgefundene Reaction, namentlich fehlt jede Mittheilung über die Gewichtsverhältnisse, in denen man Naphtylamin und Bleioxyd aufeinander wirken lassen muss. Bei Anwendung von 25 Gr. Naphtylamin und 50 Gr. Bleioxyd war die Ausbeute eine sehr geringe. Fast alles Naphtylamin ging bei der Destillation unverändert über. Möglich, dass man bei anderen Verhältnissen befriedigendere Ergebnisse erhält. In seinen Eigenschaften stimmt das aus dem Naphtylamin gewonnene Azonaphtalin mit dem aus dem Nitronaphtalin dargestellten überein.

Das Azobenzol kann aber bekanntlich aus dem Anilin auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellt werden. Die Leichtigkeit, mit welcher man diese Operation ausführen kann, liess mich hoffen, dass die Behandlung mit Kaliumpermanganat eine bessere Ausbeute an Azonaphtalin geben werde als die Oxydation mit Bleioxyd. Meine Erwartungen sind leider auch in dieser Richtung getäuscht worden. Bei dem Versuche wurden 15 Grm. käuflichen Naphtalins mit einer zur Lösung derselben unzureichender Menge Salzsäure vermischt, die Mischung mit Wasser bis zu zwei Liter Flüssigkeit verdünnt und alsdann nach und nach unter stetem Umrühren mit einer verdünnten Chameläonlösung versetzt. Die Flüssigkeit, welche sich nur unbedeutend erwärmte, nahm vorübergehend eine blaue Farbe an und bei weiterem Zusatz des Oxydationsmittels zu derselben entstand schliesslich ein brauner Niederschlag, welcher decantirt und gewaschen, bei der Destillation mit Wasserdampf nur Spuren eines weissen Körpers lieferte. Bei der Sublimation der getrockneten Masse in verschlossenem Gefäss entwichen ebenfalls nur kleine Mengen gelblicher Dämpfe, welche sich nicht zu einem fassbaren Producte verdichten liessen.

Einwirkung von Zinkstaub auf Nitronaphtalin.

Nach diesen fruchtlosen Bemühungen, eine neue ergiebigere Methode zur Darstellung des gewünschten Körpers aufzufinden, bin ich zu dem von Doer[1]) beschriebenen Verfahren zurückgekehrt,

[1]) Loc. cit.

welches ich nach vielfach abgeänderten Versuchen zur Erlangung grösserer Ausbeute etwas modificirt habe. 30 Grm. Nitronaphtalin, mit 600 Grm. Zinkstaub innig gemischt, werden in einer eisernen Schale zu einer 1—2 Centimeter dicken Schicht ausgebreitet und mit einer kleineren eisernen Schale zugedeckt. Nachdem man die an der Berührungsstelle beider Schalen bleibende ringförmige Oeffnung mit Zinkstaub verschüttet hat, wird die untere Schale mit einem Vierbrenner zunächst gelinde, später stärker erhitzt. Anfangs entwickeln sich Dämpfe von Nitronaphtalin, die nach und nach aufhören. Nach 8—10 stündigem Erhitzen ist der Raum zwischen den Schalen mit prachtvollen zolllangen, dünnen, orangegelben Nadeln erfüllt, die grösstentheils am Deckel ansitzen. Scheinbar hat man eine sehr reiche Ausbeute erhalten, allein schliesslich wiegt das ganze Sublimat nicht mehr als 0,5—1,5 Grm. Nach dem Abheben der Krystalle erhitzt man den Rückstand von Neuem mehrere Stunden lang, sammelt das Sublimat und wiederholt diese Operation nochmals. Eine vierte Sublimation liefert nur noch eine äusserst geringe Menge von Azonaphtalin. Auf diese Weise werden schliesslich 3—5 pCt. des angewandten Nitronaphtalins an Sublimat gewonnen. Die gelben Nadeln werden, um sie von anhängenden, gelben, harzigen Producten und von Nitronaphtalin zu befreien, mit Alkohol gekocht (worin Azonaphtalin so gut wie unlöslich ist), abfiltrirt, getrocknet und in einem geräumigen Porcellantiegel umsublimirt; der ganze Tiegel erfüllt sich mit sehr schönen kleinen, hellcitronengelben Nadeln. Zur vollständigen Reinigung werden die Krystalle noch mit Aether und Alkohol in der Wärme behandelt. Der Schmelzpunkt nach mehrmaligem Sublimiren blieb constant bei 275° (uncorr.), Doer giebt 280° an.

Die mit dem so gereinigten Körper angestellten Analysen lieferten Zahlen, welche der Formel $C_{20}H_{14}N_2$ entsprechen.

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{20}	240	85.10	84.95	—
H_{14}	14	4.97	5.32	—
N_2	28	9.93	—	9.83
	282	100.00.		

Das Azonaphtalin ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff nur spurenweise löslich. Es löst sich dagegen in mit ein Paar Tropfen rauchender Salpetersäure versetzten Eisessig. Auf folgende Weise kann man eine sehr schöne Krystallisation erhalten. Die Substanz wird in Eisessig suspendirt, die Flüssigkeit mit ein Paar Tropfen rother rauchender Salpetersäure versetzt und bis zur klaren Lösung gekocht. Man versetzt sie dann mit Wasser bis eine Trübung entsteht und kocht wieder bis zur vollständigen Auflösung. Beim langsamen Er-

kalten krystallisiren gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 275° liegt.

Concentrirte Salpetersäure löst das Azonaphtalin beim Kochen mit röthlich gelber Farbe allmälig auf; aus der Lösung krystallisiren beim Erkalten kleine gelbe Nadeln von Azonaphtalin. Rothe rauchende Salpetersäure löst das Azonaphtalin mit blauvioletter Farbe, auf Zusatz von Wasser fallen gelbe Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst es ebenfalls mit schön tief blauvioletter Farbe auf; aus der Lösung schlägt sich auf Wasserzusatz unverändertes Azonaphtalin in gelben Flocken nieder. Mit rauchender Schwefelsäure eingeschlossen und auf 250° erhitzt, liefert die Azoverbindung neben schwefliger Säure eine rothbraune Flüssigkeit, aus welcher auf Zusatz von Wasser kein Azonaphtalin mehr herausfällt.

Natronlauge ist auf das Azonaphtalin ohne Einwirkung. Auch von chlorsaurem Kalium und Salzsäure wird es nicht angegriffen. Chlor in schmelzendes Azonaphtalin eingeleitet, verwandelt es in einem rothen, sublimirbaren Körper.

Das auf die beschriebene Weise gewonnene Azonaphtalin stimmt in allen seinen Eigenschaften mit der von Laurent entdeckten Naphtase [1]) überein. Es weicht von dem von Doer dargestellten Azonaphtalin insofern ab, als letzteres sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst und einen um 5° höher liegenden Schmelzpunkt zeigt. Dieser Unterschied, sowie die Analogie mit dem Laurent'schen Körper veranlassten mich zur genaueren Untersuchung der Naphtase.

Destillation von Nitronaphtalin mit Kalk.

Mengt man 1 Theil Nitronaphlalin mit 8—10 Theilen ungelöschten Kalks, der 1—2 Tage an der Luft gelegen hat, und destillirt das Gemenge vorsichtig in einer kleinen Retorte, so entwickelt sich Ammoniak, während gleichzeitig ein gelbes Oel, dann Naphtalin und Nitronaphtalin übergehen und zuletzt in dem Retorteninhalte sich ein Sublimat von langen Nadeln bildet. Ihr Aussehen erinnerte an das des Azonaphtalins: bei näherer Untersuchung zeigten sie sich in allen ihren Eigenschaften vollkommen identisch mit dem mit Hülfe von Zinkstaub von mir dargestellten. Der Schmelzpunkt beider Körper (in einem Versuche gleichzeitig nebeneinander bestimmt) erwies sich genau bei 275°.

Damit ist die Identität der Laurent'schon Naphtase mit dem Azonaphtalin nachgewiesen. Die Ausbeute nach dieser Methode ist aber eine so geringe, dass an die Anwendung derselben zur Darstellung des Azonaphtalins nicht gedacht werden kann.

---

[1]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. LIX, 384.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Azonaphtalin.

Rauchende Salpetersäure scheint bei gewöhnlicher Temperatur den Körper ohne Veränderung zu lösen. Die blauviolette Lösung geht beim Erwärmen in eine rothbraune über. In Wasser gegossen lässt die Lösung gelbe Flocken fallen, die sich in kochendem Eisessig lösen, sich aber nach dem Erkalten nicht krystallinisch, sondern wieder flockig ausscheiden. Eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure löst das Azonaphtalin mit blauer Farbe auf, welche beim Erwärmen unter gleichzeitiger Abscheidung eines nicht krystallinischen Pulvers, in Roth übergeht. Die amorphen Niederschläge verpuffen schwach beim Erhitzen. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, lieferten die Nitrokörper Reductionsproducte, die indessen zu einer näheren Untersuchung nicht einluden.

Einwirkung des Broms auf das Azonaphtalin.

Wird Brom bei gewöhnlicher Temperatur mit Azonaphtalin zusammengebracht, so schmilzt letzteres unter Wärmeentwickelung. Das Product bis zum Vertreiben des überschüssigen Broms mit Wasser gekocht, liefert eine harte, gelbe Masse, die in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther nur spurenweise löslich ist; etwas mehr löst sie sich in kochendem Eisessig, aus dem nach dem Erkalten gelbe Flocken ausfallen.

Die Substanz löst sich dagegen leicht in heissem Nitrobenzol, noch leichter in Nitrotoluol und Anilin. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisiren mikroskopische Nadeln aus, die mit Alkohol und Aether gewaschen, den Schmelzpunkt 250^0 zeigen, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren wieder auf 275^0 steigt.

Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Jod.

Das Azonaphtalin wurde mit Brom zusammengebracht und zu der Mischung ein Jodkrystall zugesetzt; die Reaction verlief wie beim Zusammentreffen von Azonaphtalin mit Brom allein. Beim gelinden Erwärmen schäumte aber die Masse unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen, so dass sich eine tiefergehende Einwirkung erkennen liess.

Das Product wurde nun mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung des überschüssigen Broms ausgekocht, und das ungelöste Pulver durch Waschen mit Wasser vom Alkali befreit. Der entstandene Körper zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln aus, Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, Benzol etc. lösen ihn kaum; auch in kochendem Schwefelkohlenstoff ist er sehr schwer löslich, zwei Liter Schwefelkohlenstoff lösen ungefähr ein Gramm. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel setzt

sich der Körper in mikroskopischen, gelben Nadeln ab, deren Schmelzpunkt über 320° liegt; höher erhitzt, sublimirt er in orangegelben Nadeln ohne Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper langsam mit rother Farbe auf, Wasser fällt daraus gelbe Flocken der unveränderten Substanz. Concentrirte Salpetersäure ist ohne Einwirkung; von rother rauchender Salpetersäure wird er beim Erwärmen mit rother Farbe gelöst, beim Erkalten scheiden sich kleine, gelbe Nadeln aus.

Die Analysen des aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Körpers führen zu der Annahme, dass derselbe ein Pentabromazonaphtalin $C_{20}H_9Br_5N_2$ ist.

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{20}	240	35.46	35.27	—	—
H_9	9	1.32	1.49	—	—
Br_5	400	59.08	—	58.86	58.71
N_2	28	4.14	—	—	—
	677	100.00			

Derselbe Körper entsteht, wenn man Azonaphtalin mit überschüssigem Brom einige Stunden lang auf 260° erhitzt.

---

147. A. Michael: Zur Darstellung der Paramidobenzoësäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXX.)

Eingegangen am 18. März.

Die Darstellung der Paramidobenzoësäure aus dem festen Nitrotoluol ist eine umständliche Operation, welche überdies nur eine wenig ergiebige Ausbeute liefert. Ein vortheilhafterer Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Säure schien das starre Toluidin zu sein. Direct oxydirt, verwandelt sich das Toluidin bekanntlich in Azotoluol, allein es stand zu erwarten, dass die Ersetzung der Wasserstoffatome in der Amidogruppe durch einen Säurerest demselben Oxydationsmitteln gegenüber eine grössere Beständigkeit ertheilen würde. Die Ueberführung einer solchen Verbindung, des Acetparatoluidids, in die entsprechende Carbonsäure ist bereits von Hrn. Hofmann[1]) bewiesen worden. Ich wählte die Succinyl- und Phtalylderivate des Toluidins, von denen man, da in ihnen beide Wasserstoffatome der Amidogruppe ersetzt sind, die besten Resultate erwarten durfte. Auch glaube ich in der That eine vortheilhafte Methode der Darstellung der Paramidobenzoësäure ermittelt zu haben, welche ich im Folgenden der Gesellschaft mittheile.

[1]) Hofmann, diese Berichte IX. 1299.

Das Paratolylsuccinimid ist schon von Sell[1]) und in der letzten Zeit wieder von Taylor[2]) beschrieben worden. Man erhält es am besten durch Zusammenschmelzen von gleichen Gewichtstheilen festen Toluidins mit Bernsteinsäure in einer Retorte; nachdem die geschmolzene Masse, welche anfangs stark schäumt, ruhig kocht, wird schnell mittelst eines Vierbrenners überdestillirt. Einmal aus Wasser krystallisirt erhält man es im Zustande der Reinheit. Die Ausbeute ist eine sehr gute, etwa 90 pCt. der theoretischen.

Ich versuchte zuerst die Oxydation dieses Körpers mit der theoretischen Menge von Kaliumpermanganat, (auf 1 Mol. Tolylsuccinimid 2 Mol. Kaliumpermanganat), in einer sehr verdünnten, heissen wässerigen Lösung. Die Oxydation geht mit grosser Leichtigkeit vor sich. Beim Versetzen der von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd filtrirten Flüssigkeit mit einer genügenden Menge Salzsäure scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von einer Säure ab. Diese Säure zeigte selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 213°, und da ich keine äusserliche Verschiedenheit in der Substanz bemerken konnte, glaubte ich einen einheitlichen Körper vor mir zu haben, obwohl die aus einer grossen Anzahl von Analysen erhaltenen Zahlen durchaus nicht mit der von mir erwarteten Substanz übereinstimmten. Bei der Untersuchung dieser Säure ergab sich aber, dass dieselbe, mit concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht, nachdem der Ueberschuss letzterer vertrieben und mit Natronlauge versetzt worden war, beim Kochen den charakteristischen Geruch des Toluidins zeigte. Es wird also ein Theil des Permanganats zur vollständigen Verbrennung der Substanz verbraucht, und durch das entstehende Kaliumhydrat ist das Tolylsuccinimid unter Aufnahme von einem Molecul Wasser in die Tolylsuccinaminsäure übergeführt worden. Diese wird mit der von mir erwarteten Säure gemengt beim Ansäuern mit Salzsäure gefällt. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass sich das Tolylsuccinimid beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumhydrat auf diese Weise verhält. Die Oxydation wurde nun mit 4 Mol. Kaliumpermanganat versucht. In der mittelst Salzsäure ausgefällten Säure konnte bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Natriumhydrat allerdings Toluidin nachgewiesen werden, die Menge ist aber immerhin nur eine sehr minimale. Mit 6 Mol. des Permanganats erhält man eine einheitliche, durch einmaliges Krystallisiren aus Wasser schon ganz reine Substanz.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche zu der erwarteten Formel $C_{11} H_{11} NO_5$ führen:

---

[1]) Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 163.

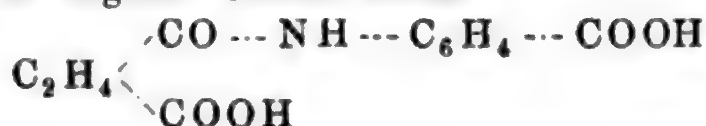
[2]) Taylor, diese Berichte VIII, 1225.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
C_{11}	132	55.69	55.85	55.92	—
H_{11}	11	4.64	4.93	5.04	—
N	14	5.90	—	—	6.28
O_5	80	33.77	—	—	—
	237	100.00.			

Die Säure stellt gelblich gefärbte Nadeln dar, die constant bei 225—226° (uncorr.) schmelzen. In kaltem Wasser wenig löslich, löst sie sich in viel heissem auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. In kaltem Alkohol ist sie ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. Sie löst sich sehr leicht in Ammoniak, und beim Einengen der Lösung scheidet sich das selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Ammoniumsalz krystallinisch aus. Bariumchlorid fällt aus einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes einen weissen Niederschlag des Bariumsalzes, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne krystallinische Blättchen bilden. Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes in einem Fall mit Bleinitrat, und im andern mit Kupfersulfat, so erhält man die in heissem Wasser löslichen Niederschläge des Blei- bezüglich Kupfersalzes. Das erstere besitzt eine weisse Farbe, während das letztere hellblaue ist. Das Silbersalz erhält man auf gleiche Weise aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat als einen weissen flockigen Niederschlag. Die Analyse ergab folgende Zahl:

	Theorie.	Versuch.
Ag	47.87	47.59.

Die Säure hat folgende Structurformel



und dürfte **Oxysuccinylparamidobenzoësäure** genannt werden. Eine dieser isomere Säure ist schon von **Muretow**[1]) durch Schmelzen von Metamidobenzoësäure und Bernsteinsäure erhalten worden. Kocht man die aus dem Tolylsuccinimid gewonnene Säure einige Zeit mit schwach rauchender Salzsäure und vertreibt alsdann den grösseren Theil der letzteren, so fällt beim Erkalten das in concentrirter Salzsäure ziemlich unlösliche Chlorhydrat der Paramidobenzoësäure aus. Behandelt man dieses Salz mit Natriumcarbonat und säuert dann schwach mit Eisessig an, so erhält man die durch die Beobachtung ihres Schmelzpunktes und durch ihre übrigen Eigenschaften characterisirte Paramidobenzoësäure. Die Ausbeute an Paramidobenzoësäure ist immerhin eine sehr vortheilhafte. Nimmt man zur Oxydation des Tolylsuccinimids 4 Mol. des Permanganats, und zur Darstellung der Paramidobenzoësäure ist dieses Verhältniss zu empfehlen, so erhält man aus

[1]) Muretow, diese Berichte V, 330.

10 Grm. des Tolylsuccinimids 3½—4 Grm., also 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute an reiner Paramidobenzoësäure. Die rohe Säure wie man sie beim Versetzen der von dem Manganhyperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure erhält, kann gleich wie oben angegeben weiter behandelt werden. Es dürfte von Interesse sein, das Acetparatoluidid unter gleichen Bedingungen zu oxydiren, da es ein viel billigeres Material als der Succinylkörper ist.

Ich habe auch versucht eine ähnliche Säure in der Orthoreihe zu erhalten und stellte zu diesem Zwecke das Orthotolylsuccinimid dar. Man behandelt Bernsteinsäure mit dem flüssigen Toluidin des Handels wie schon angegeben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser kann man es von der in Wasser viel unlöslicheren Para-Verbindung trennen. Es stellt eine in Wasser leicht lösliche, bei 75° schmelzende Verbindung dar, welche aus der wässerigen Lösung in Büscheln krystallisirt. Ich versuchte nun die mit Kaliumhydrat versetzte, wässerige Lösung dieses Körpers mit Kaliumpermanganat zu oxydiren. Es gelang mir aber bis jetzt keine neue Säure aus den Oxydationsproducten darzustellen.

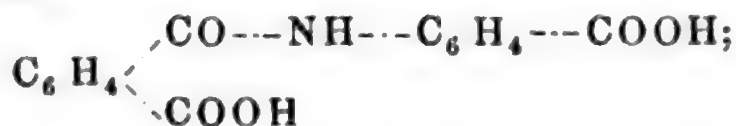
Die Aehnlichkeit der Phtalsäure mit der Bernsteinsäure machte es wahrscheinlich, dass sich auch das Paratolylphtalimid durch Oxydation in die entsprechende Säure werde überführen lassen. Das Paratolylphtalimid erhält man analog dem Paratolylsuccinimid durch Zusammenschmelzen und Destillation gleicher Molecule von Phtalsäure und festem Toluidin. Man krystallisirt die fein gepulverte Substanz aus Alkohol.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel $C_{15} H_{11} N O_2$ entsprechen.

	Berechnet.	Erhalten.
C	76.49	76.36
H	3.42	3.83.

Das Paratolylphtalimid[1]) ist in kaltem und heissem Wasser fast vollkommen unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol, es löst sich dagegen in einem mehrfachen Volum heissem Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln aus. Es schmilzt bei 200° (uncorr.). Erhitzt man es vorsichtig, so sublimirt es in langen Nadeln.

Zur Oxydation wendet man am besten 8 Mol. des Kaliumpermanganats an. Da die Verbindung in heissem Wasser nur wenig löslich ist, so geht die Oxydation sehr langsam vor sich. Man reinigt durch durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol. Die Structurformel dieser Säure ist


$$C_6 H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO-NH-C_6 H_4-COOH; \\ COOH \end{array} \right.$$

[1]) Ich erwähne hier beiläufig, dass der Schmelzpunkt des Phtalimids, welchen ich nirgends in der Literatur finden konnte, bei 226—227° (uncorr.) liegt.

sie dürfte daher **Oxyphtalylparamidobenzoësäure** genannt werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Erhalten. I.	II.
C	63.15	62.91	63.14
H	3.85	4.26	4.57.

Die Säure ist in Wasser, kaltem wie heissem, fast vollkommen unlöslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 275—277° (uncorr.). Die Salze sind denjenigen der entsprechenden Succinylsäure ähnlich.

Das Paratolylphtalimid liefert mit 4 Mol. Kaliumpermanganat oxydirt und wie oben angegeben, weiter behandelt, auch eine gute Ausbeute von Paramidobenzoësäure. Bei der Darstellung der Paramidobenzoësäure ist aber das Tolylsuccinimid wegen seiner leichten Oxydationsfähigkeit vorzuziehen.

148. Arthur Michael und Thomas H. Norton: Ueber die Diamidosulfobenzid-Dicarbonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXI.)
Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Th. H. Norton.

Von den vielen möglichen Amidosulfobenzoësäuren sind bis jetzt nur drei dargestellt, und zwar zwei isomere von Griess[1]), durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metamidobenzoësäure, und eine nur wenig untersuchte von Limpricht und Uslar[2]), durch Nitriren und Amidiren der Metasulfobenzoësäure. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Ortho- und Paramidobenzoësäure schien uns deshalb von Interesse zu sein, weil man vielleicht durch Wegnahme der Amidogruppe aus den Sulfosäurederivaten dieser Verbindungen zu der noch nicht bekannten Orthosulfobenzoësäure gelangen konnte. Wir haben zuerst die Paramidobenzoësäure der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure unterworfen; es zeigte sich hier eine unerwartete Umbildung, die wir schon jetzt mittheilen.

Die von uns benutzte Paramidobenzoësäure war aus der vom festen Nitrotoluol abstammenden Nitrobenzoësäure dargestellt worden. Wir fanden es zweckmässig, bei der Darstellung der letzteren Säure nicht die bisher benutzten Oxydationsmittel, Salpetersäure oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sondern Kaliumpermanganat anzuwenden. Wenn 2½ Molecule Kaliumpermanganat auf 1 Molecul Nitrotoluol in stark verdünnter (etwa 40 Theile Wasser auf 1 Theil Permanganat) wässriger Lösung einwirken, so wird eine sehr gute Ausbeute an Paranitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 238°) erhalten.

---

[1]) Griess, J. pr. Chem. [2] 5, 244.
[2]) Limpricht und Uslar, Ann. Chem. Pharm. 106, 29.

Das Amidiren wurde vermittelst Zinn und Salzsäure, im Verhältniss von 1 Gewichtstheil Paranitrobenzoësäure auf 2.15 Gewichtstheile Zinn, ausgeführt. Um den Ueberschuss der Salzsäure zu entfernen, wurde die Lösung der Säure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Man darf sie nicht bei höherer Temperatur eindampfen, weil selbst schon bei 100° kleine Quantitäten von Anilin gebildet werden, und bei 120° die Säure eine vollständige Umsetzung in Kohlensäure und Anilin erleidet. Es dürfte von Interesse sein, die Einwirkung von Zinnchlorür auf andere aromatische Säuren zu untersuchen. Aus der mit Natriumcarbonat versetzten Lösung der Paramidobenzoësäure, wurde die letztere mittelst Essigsäure gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte sie den Schmelzpunkt 186°. Die so erhaltene Säure wurde mit einer zum Auflösen genügenden Quantität schwach rauchender Schwefelsäure (Volumgewicht 1.85) übergossen und in einem Kolben auf einem Oelbad 3—4 Stunden bei 170—190° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt in ziemlich viel Wasser aufgelöst und Bariumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde gekocht und abfiltrirt, wobei sich zeigte, dass der Rückstand von Bariumsulfat und Bariumcarbonat zur Entfernung der schwach rosenrothen Farbe wiederholt mit heissem Wasser behandelt werden musste. Das Filtrat wurde mit einer zur Fällung hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und vom Barium-Sulfat abfiltrirt. Beim Einengen der Flüssigkeit schieden sich Krystallgruppen aus, die verschiedene Nuancen von Gelb, Orange und Roth zeigten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wurde der Körper von einem aus kleinen rothen Krystallen bestehenden, noch nicht weiter untersuchten Nebenproduct befreit. Er behält selbst nach der Behandlung mit Thierkohle eine schwach rosenrothe Farbe. Die Elementaranalyse der so erhaltenen, bei 110° getrockneten Substanz zeigte sogleich, dass wir einen von der von uns erwarteten Sulfonsäure gänzlich verschiedenen Körper vor uns hatten.

Die Formel der Amidosulfobenzoësäure

$$C_7 H_7 NSO_5$$

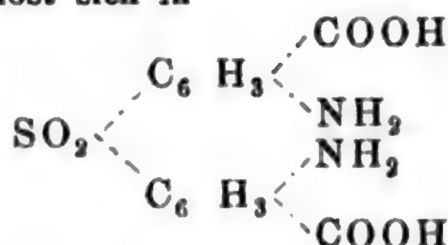
verlangt C = 38.7, H = 3.3, S = 14.5, N = 6.4.

Die Analysen führten aber zu der folgenden Formel

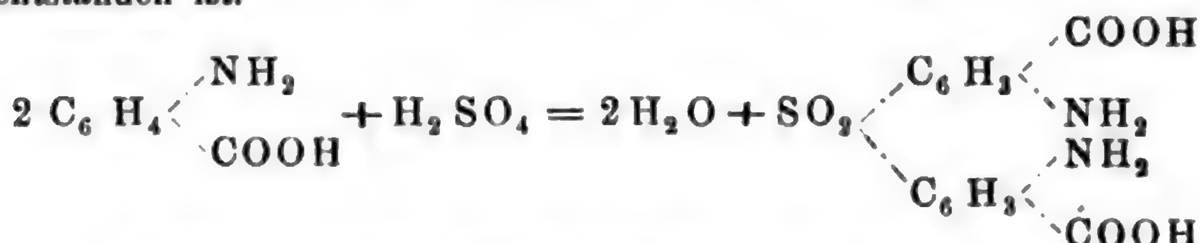
$$C_{14} H_{12} N_2 SO_6:$$

	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
C_{14}	50.00	50.13	50.23	—	—
H_{12}	3.57	4.18	4.22	—	—
N_2	8.26	—	—	8.06	—
S	9.60	—	—	—	10.10
O_6	28.57	—	—	—	—
	100.00.				

Diese Formel löst sich in



und die neue Verbindung muss daher als eine Diamidosulfobenzid-Dicarbonsäure betrachtet werden, die nach der folgenden Gleichung entstanden ist.



Der Schmelzpunkt liegt über 350°. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und wird daraus beim Erkalten in farrenkrautähnlichen, zu Büscheln gruppirten Krystallen erhalten. In Alkohol und Aether ist die Löslichkeit eine viel geringere als in Wasser, und durch Zusatz von Alkohol zu der heissen, wässerigen Lösung der Säure, wird sie als ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt. Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen sie nur spurenweise auf. In Chloroform ist sie schwer löslich. Sie löst sich in Schwefelsäure leicht, unter Bildung einer Verbindung, die durch Zusatz von Alkohol gefällt wird und die in Wasser äusserst leicht löslich ist. Ob die so entstandene Verbindung ein schwefelsaures Salz des neuen Körpers ist, bleibt noch zu untersuchen. In concentrirter Salzsäure ist die neue Verbindung unlöslich, in kochender verdünnter Salzsäure schwer löslich, in warmer concentrirter Salpetersäure leicht löslich, aber nicht daraus mit Alkohol zu fällen.

Die Verbindung zeigt auch die Eigenschaften einer Säure und löst sich leicht in Alkalien. Aus der neutralen Lösung krystallisirt das Ammoniumsalz in schönen Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Kaliumsalz wird in ähnlicher Weise in der Form von kleinen, feinen, farblosen Nadeln erhalten.

Das Bleisalz, aus der wässerigen Lösung der Säure durch Bleinitrat gefällt, ist weiss und fast vollkommen unlöslich in Wasser.

Das Bariumsalz ist sehr leicht löslich und eignet sich deshalb nicht zur Analyse.

Das Silbersalz fällt man aus der Lösung des Ammoniumsalzes mittelst Silbernitrats in der Form kleiner weisser Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich unlöslich sind und am Licht nach und nach eine braune Farbe annehmen. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel

$$C_{14}H_{10}Ag_2N_2SO_6$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	37.45	37.62.

Das beschriebene Verhalten der Paramidobenzoësäure gegen rauchende Schwefelsäure erinnert an das ähnliche Verhalten des Phenols. Bekanntlich erhält man nach den Versuchen von Glutz[1]) und Annaheim[2]), wenn man einen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeidet, das Oxysulfobenzid mit grosser Leichtigkeit. Es wäre wohl von Interesse, zu untersuchen, ob die Paramidobenzoësäure auch in anderen Beziehungen dem Phenol zur Seite steht. Wie das Oxysulfobenzid und überhaupt alle Körper der Sulfongruppe, steht bei unserer Verbindung zu erwarten, dass sie bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure in die entsprechende Sulfonsäure übergehen werde.

Wir sind leider vor der Hand genöthigt, diese Untersuchung zu unterbrechen, hoffen aber später der Gesellschaft Versuche in der angedeuteten Richtung mittheilen zu können.

Bekanntlich haben Merz und Weith[3]) eine gut krystallisirte Schwefelharnstoffbenzoësäure durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Metamidobenzoësäure erhalten. Wir haben versucht, das entsprechende Derivat der Paramidobenzoësäure darzustellen, aber ohne besonderen Erfolg. Die weingeistige Lösung des Schwefelkohlenstoffs und der Paramidobenzoësäure wurde in einem offenen Gefäss und in zugeschmolzenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. In allen Fällen erhielten wir ein gelbes Harz, aus welchem keine gut definirbare Verbindung zu gewinnen war.

---

149. A. Michael und A. Adair: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXII.)

Mit einer Untersuchung des Sulfotoluids beschäftigt, fiel uns die geringe Ausbeute an dieser bei 156° schmelzenden Substanz auf, von der, bei Anwendung von 100 Gr., Schwefelsäureanhydrid nur 3—4 Gr. gebildet wurden. Wir nahmen zur Erklärung dieses Umstandes an, dass durch die Einwirkung der bei der Reaction entstandenen Schwefelsäure die gebildete Sulfonverbindung eine Rückzersetzung in Toluolsulfonsäure erleide, und suchten das Entstehen der Schwefelsäure zu vermeiden, indem wir das Schwefelsäureanhydrid in ein kalt gehaltenes Gemisch von Toluolsulfonsäure- und Phosphorsäureanhydrid leiteten.

---

[1]) Glutz, Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 52.
[2]) Annaheim, Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 28.
[3]) Merz und Weith, diese Ber. III, 812.

Allein die erhaltene Ausbeute wurde dadurch nicht vermehrt, da sich das Phosphorsäureanhydrid bei niedriger Temperatur als unwirksam erwies, dagegen versprach die Anwendung des Phosphorsäureanhydrids auf ein Gemisch von Toluolsulfonsäure und Toluol bei höherer Temperatur besseren Erfolg.

Erhitzt man ein Gemisch von gleichen Gewichten von Paratoluolsulfonsäure, Toluol und überschüssigem Phosphorsäureanhydrid 6—8 Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150—170°, so wird deren Inhalt in eine braune, klebrige Masse verwandelt, auf welcher das überschüssige Toluol schwimmt. Zur Reinigung wird das Ganze mit Wasserdampf behandelt, alsdann mit verdünnter Kalilauge gekocht, um die letzten Spuren von Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure zu entfernen und mit Weingeist extrahirt, wobei wenig von einer schmierigen, ebenfalls in einem grossen Ueberschuss von Weingeist löslichen, nicht weiter untersuchten Masse zurückbleibt. Der alkoholische Auszug liefert beim Eindampfen Krystalle, die zweimal umkrystallisirt, den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Sulfotoluids hatten. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig vortheilhafte, die näheren Bedingungen sind noch durch weitere Versuche zu ermitteln. Die Bildung dieses Körpers konnte indessen auch allein aus der Toluolsulfonsäure erklärlich sein, da nach den Versuchen von Freund [1]) Sulfobenzid bei der trocknen Destillation von Benzolsulfonsäure gebildet wird. Wir untersuchten deshalb das Verhalten von Toluolsulfonsäure und Toluol, sowie von Toluolsulfonsäure und Phosphorsäureanhydrid in geschlossenen Röhren bei 180°. Im ersteren Fall fand keine Zersetzung statt, im letzteren allerdings eine geringe, indem sehr wenig von einer grauen, amorphen in Alkohol unlöslichen, in Benzol löslichen Verbindung bei der Behandlung mit Wasser zurückblieb. Das gebildete Sulfotoluid hatte somit seine Bildung nur der Anwesenheit von Phosphorsäureanhydrid zu verdanken.

Wir überzeugten uns alsbald von der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Reaction zwischen aromatischen Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen und haben schon Sulfone durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Gemenge von Benzolsulfonsäure und Toluol, Benzolsulfonsäure und Naphtalin, von Paratoluolsulfonsäure und Benzol, sowie aus β-Naphtalinsulfonsäre und Benzol dargestellt und zum Theil untersucht. Ob sich aus den Alkylsulfonsäuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen auch gemischte Sulfone darstellen lassen, wird sich aus anzustellenden Versuchen erweisen. Die aus Benzolsulfonsäure und Naphtalin und β-Naphtalinsulfonsäure und Benzol dargestellten Verbindungen scheinen uns deshalb ein erhöhtes Interesse zu bieten, weil sie einen Einblick in die Structurformeln dieser Klasse von Verbindungen gestatten. Wir haben letztere eingehender untersucht.

[1]) Freund, Ann. Chem. Pharm. 120, 81.

α- und β-Naphtylphenylsulfon.

Zur Darstellung grösserer Quantitäten von Benzolsulfonsäure wendet man vortheilhaft gewöhnliche, concentrirte Schwefelsäure an, wie Stenhouse[1]) schon hervorhebt, dessen Vorschrift wir übrigens etwas abzuändern für vortheilhaft fanden. Gleiche Volume Benzol und englischer Schwefelsäure wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 20—30 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Es geht nach und nach etwa $\frac{4}{5}$ des angewandten Benzols in Lösung. Fortgesetztes Erwärmen bewirkt keine weitere Auflösung.

Durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Benzolsulfonsäure und Naphtalin entstehen gleichzeitig zwei Isomere. Man wendet zweckmässig gleiche Gewichte der Bestandtheile an und erhitzt in einer zugeschmolzenen Röhre 8—9 Stunden auf eine 170—190° nicht überschreitende Temperatur, da sich sonst Harz in grösserer Menge bildet. Der Inhalt der Röhren wird mit Wasserdampf behandelt, mit verdünnter Kalilauge und dann mit Weingeist extrahirt, wobei man jedesmal den Auszug erkalten lässt, da dadurch das in dem Weingeist gelöste Harz sich vorwiegend abscheidet. Die Filtrate werden zur Trockne eingedampft und mehrere Male mit Aether ausgezogen; ein grosser Theil des Harzes geht alsdann in Lösung. Die jetzt von Harz ziemlich befreite Masse wird nun in Weingeist gelöst und eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich eine flüssige Masse ab, da die Anwesenheit von wenig Verunreinigung den Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt. Sobald die Ausscheidung einer Flüssigkeit anfängt bemerkbar zu werden, setzt man eine genügende Menge Aether hinzu, um letztere wieder in Lösung zu bringen. Die beim Stehen an der Luft sich bildenden Krystalle bestehen hauptsächlich aus α-Phenylnaphtylsulfon. Diese Krystalle, mehrmals aus einem Gemische von Aether und Alkohol umkrystallisirt, sind ganz frei von der in diesem Gemisch löslicheren β-Verbindung.

Die α-Verbindung stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, bei 99½—100½° schmelzende, rhomboëdrisch ausgebildete Krystalle dar, welche radial-centrale Gruppen bilden.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen

	Theorie.	Versuch.		
		I.	III.	III.
C	71.64	72.05	72.14	—
H	4.48	4.71	5.09	—
S	11.94	—	—	12.15
O	11.94	—	—	—
	100.00.			

Er löst sich nur wenig in kaltem Alkohol oder Aether; von heissem Alkohol oder Aether wird er mit grosser Leichtigkeit auf-

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 140, 285.

genommen. In heissem Benzol ist er sehr leicht löslich, ebenso in heissem Eisessig. Wie alle Körper dieser Gruppe ist er in kaltem Wasser vollkommen, in heissem fast vollkommen unlöslich.

Zur Darstellung der β-Phenylnaphtylsulfonverbindung verwendet man die auf α-Verbindung verarbeiteten Filtrate, indem man den Aether verdampft, und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die α-Verbindung scheint in absolutem Alkohol löslicher zu sein als die β-Verbindung. Behandelt man deshalb gleich das aus den Röhren erhaltene Rohproduct mit Alkohol, so krystallisirt zuerst die β-Verbindung aus, welche durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel rein zu erhalten ist. Das erste Verfahren ist aber durchaus vorzuziehen, da man nach dem letzteren nur durch unzähliges Umkrystallisiren ein reines Product gewinnen kann. Ein Gehalt an α-Verbindung giebt sich sehr leicht durch die characteristische Krystallform zu erkennen. Die β-Verbindung stellt aus Alkohol oder Aether krystallisirt lange nadelförmige Krystalle dar, welche immer fächerförmig gruppirt sind. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie die der α-Verbindung.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C	71.64	71.70	—
H	4.48	—	—
S	11.94	—	11.99
O	11.94	—	—
	100.00.		

Der Schmelzpunkt liegt bei 115—116° (uncorr.). Ein bedeutender Unterschied zwischen dieser und der α-Verbindung besteht im Glanz. Die β-Verbindung hat den Glanz des Naphtalins, während die α-Verbindung glanzlos ist. Die β-Verbindung ist voluminös wie sublimirtes Naphtalin, sie dürfte in dieser Hinsicht 4—5 Mal die α-Verbindung übertreffen.

Der bei der Behandlung mit Alkohol zurückbleibende Theil des Rohproducts lässt sich zum Theil durch Destillation reinigen. Das über 400° übergehende Oel, welches meistentheils einen schwachen Geruch nach durch theilweise Zersetzung entstandenem Phenylsulfhydrat hat, erstarrt im Laufe mehrerer Tage zu einer krystallinischen Masse, und wird, wie schon angegeben, weiter behandelt.

Zur Darstellung eines gemischten Sulfons aus β-Naphtalinsulfonsäure, Benzol und Phosphorsäureanhydrid wandten wir wieder gleiche Theile dieser Substanzen an, die man auf 180—200° erhitzt. Es scheint auch hier nicht vortheilhaft, eine höhere Temperatur anzuwenden. Der Inhalt der Röhre wird, wie oben angegeben, behandelt. Man krystallisirt zuletzt aus absolutem Alkohol. Das auf diese Weise erhaltene Sulfon besitzt eine überaus grosse Aehnlichkeit mit dem β-Phenylnaph-

tylsulfon, und dürfte wohl damit identisch sein. Es hat den Schmelzpunkt 115°—116° und den Glanz der dieser Verbindungen eigenthümlich ist. Es zeichnet sich auch durch ein grosses, specifisches Volum aus. Die Krystallform ist dieselbe, die nadelförmigen Krystalle sind aber meistentheils etwas breiter. In den Löslichkeitsverhältnissen konnten wir keinen Unterschied bemerken.

Die Zusammensetzung ist:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	71.64	71.28	—	—
H	4.48	4.71	—	—
S	11.94	—	12.25	12.32
O	11.94	—	—	—
	100.00.			

Ein Phenylnaphtylsulfon ist schon von Chrustschoff[1]) durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch Benzolsulfonsäurechlorid und Naphtalin dargestellt worden. Wir haben, um letzteres mit den von uns erhaltenden Körpern zu vergleichen, den Versuch wiederholt und erhielten bei Behandlung des Products mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, grösstentheils die α-Verbindung. Die von Chrustschoff beschriebene Verbindung dürfte wohl mit dem β-Phenylnaphtylsulfon zusammenfallen. Diese Methode, die mit dem Naphtalin gute Dienste leistet, wäre nach den analogen Versuchen zu urtheilen, welche Grucarevic und Merz[2]) mit Benzoylchlorid angestellt haben, bei einem weniger reactionsfähigen Kohlenwasserstoff nicht gut anwendbar.

Die Identität des β-Phenylnaphtylsulfons mit der aus der β-Naphtalinsulfonsäure dargestellten Verbindung ist zur Beurtheilung der Structurformel dieser Klasse von Verbindungen und folglich derjenigen der Schwefelsäure von der grössten Wichtigkeit. Es herrschen noch zwei Ansichten über die Valenz des Schwefels in der Schwefelsäure. Ist er in der Sulfongruppe, resp. in der Schwefelsäure, zweiwerthig, so können diese beiden Verbindungen unmöglich identisch sein, da in dem einen Fall der Schwefel an der Phenylgruppe, in dem anderen aber an der Naphtylgruppe gebunden wäre. Unsere bisherigen Versuche sprechen entschieden zu Gunsten der Sechswerthigkeit des Schwefels in dieser Klasse von Verbindungen. Wir wollen aber hier diesen Gegenstand nicht eingehend erörtern, da wir durch weitere, nach der angegebenen Reaction darstellbaren Verbindungen, sowie durch deren Verhalten gegen Oxydationsmittel und Natronkalk alle Ungewissheit über diese interessante Frage aufzuklären hoffen.

[1]) Chrustschoff, diese Berichte VII, 1167.

[2]) Grucarevic und Merz, diese Berichte VI, 1248.

150. A. W. Hofmann: Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. A. Kern: Ueber die Darstellung des Monomethylanilins.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXXIII.)

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

Unter dem angeführten Titel hat Hr. A. Kern [1]) der Gesellschaft vor einigen Wochen eine Arbeit mitgetheilt, welche eigentlich die Bezeichnung: „Ueber die Nichtdarstellung des Monomethylanilins" hätte tragen sollen, denn dem Verfasser hat es trotz mannichfacher Anläufe nicht gelingen wollen, diese Verbindung zu erhalten. Alle seine auf die Darstellung derselben abzielenden Versuche sind fruchtlos gewesen und er gelangt schliesslich zu der Ansicht, dass man das Monomethylanilin bisher überhaupt noch nicht hervorgebracht habe. „Wenn ich", sagt Hr. Kern, „hier zunächst positiv nachzuweisen versucht habe, dass mit einer Methylhalogenverbindung kein Monomethylanilin zu erhalten ist, so soll damit die Existenzfähigkeit desselben nicht bestritten sein, wohl aber, dass es bis jetzt noch nicht (*sic*!) dargestellt wurde."

Ich muss gestehen, dass mir der logische Zusammenhang zwischen Hrn. Kern's negativen Versuchen mit Jodmethyl, und den positiven Erfolgen seiner Vorgänger, welche nach anderen Methoden arbeiteten, nicht ganz verständlich ist. Selbst vorausgesetzt, dass Hr. Kern seine Versuche über die Einwirkung des Jodmethyls auf das Anilin mit vollendeter Sachkenntniss und Sorgfalt ausgeführt hätte — was man immerhin bezweifeln kann — so würde sich aus seinem Misserfolg noch lange nicht ergeben, dass Andere mit Brommethyl oder Chlormethyl experimentirend nicht glücklicher gewesen seien.

Es liegt gewiss ebenso sehr im Interesse der Wissenschaft wie eines jeden Experimentators, dass die Angaben eines Jeden von Anderen nach den verschiedensten Seiten geprüft und, wie dies so oft nöthig ist, berichtigt werden, allein es zeugt denn doch von grosser Selbstüberschätzung, wenn ein Forscher auf Grund einiger negativer Resultate hin sich alsbald für berechtigt hält, die positiven, Schritt für Schritt durch Zahlen bekräftigten Angaben eines Fachgenossen ohne Weiteres in Abrede zu stellen.

Da zur Zeit, als Hr. Kern seine Mittheilung an die Gesellschaft richtete, kein Anderer als ich die Eigenschaften des Monomethylanilins eingehend beschrieben hatte, so muss ich wohl seine Bemerkungen als an meine Adresse gerichtet betrachten und bitte daher um Erlaubniss, einen Gegenstand, der an und für sich nur ein sehr beschränktes Interesse bietet, in der heutigen Sitzung nochmals zur Sprache bringen zu dürfen.

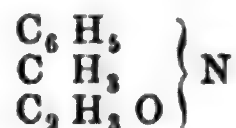
---

[1]) Kern, Diese Berichte X, 195.

Meine ersten Versuche, das Anilin zu methyliren, gehen bis zum Jahre 1850[1]) zurück, allein sie wurden in sehr kleinem Maassstabe ausgeführt, und das damals mit Brommethyl und Jodmethyl dargestellte Methylanilin war, wie ich dies bereits selbst hervorgehoben habe[2]), mit Anilin verunreinigt.

Erst vor wenigen Jahren[3]) habe ich das Studium dieses Körpers unter günstigeren Bedingungen wieder aufgenommen. Die Methylderivate des Anilins waren mittlerweile Gegenstand der industriellen Gewinnung nach einem von Hrn. Bardy angegebenen Verfahren geworden, welches wesentlich in einer glücklich disponirten Substitution des Chlormethyls für Brom- und Jodmethyl besteht. Jedermann weiss, dass im Augenblick grosse Mengen von „Methylanilin" durch die Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin bei hoher Temperatur und unter Druck fabrikmässig dargestellt werden.

Mit Versuchen beschäftigt, welche erhebliche Quantitäten (mehrere Pfunde) vollkommen reinen Monomethylanilins erheischten, versuchte ich vor einigen Jahren (1874), ob man nicht von dem Methylanilin der Industrie ausgehend zu der reinen Monoverbindung gelangen könnte. Ein mir zur Verfügung stehendes Methylanilin erwies sich noch stark anilinhaltig, schien also für den in Aussicht genommenen Zweck besonders geeignet. Nach Abscheidung des Anilins in der Form von Sulfat blieb ein zwischen 190—193° siedendes Oel, in welchem das Monomethylanilin, wenn es vorhanden, enthalten sein musste. Die Leichtigkeit, mit welcher Acetylchlorid auf primäre und secundäre Amine einwirkt, während tertiäre nicht angegriffen werden, bezeichnete das genannte Chlorid als ein Agens für die Trennung der in dem Oele vorausgesetzten beiden Basen. Der Versuch bethätigte diese Erwartung. Ohne alle Schwierigkeit bildeten sich reichliche Mengen einer prachtvoll krystallisirenden Verbindung von charakteristischem Schmelzpunkte, deren Analyse genau der Formel des erwarteten monomethylirten Acetanilids



$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ C\;\,H_3 \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right\}N$$

entsprach. Mit Salzsäure zerlegt lieferte diese Acetverbindung eine be 190—191° constant siedende Base, welche in der Form des Platinsalzes mehrfach analysirt sich als reines Monomethylanilin erwies. Ich habe nach diesem Verfahren grosse Quantitäten Monomethylanilin gewonnen und Hr. Smyth[4]) hat sich derselben Methode bedient, um

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 151.

[2]) Derselbe, Diese Berichte VII, 526.

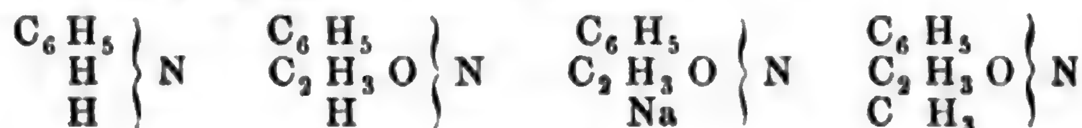
[3]) Ebendas. VII, 523.

[4]) Smyth, Diese Berichte VII, 1240.

das gesammte für seine Untersuchung der Monomethylanilinsulfosäure nöthige Material darzustellen.

Wenn nun Hr. Kern Angesichts eingehender Veröffentlichung unserer Versuche mit Recht behauptet hätte, dass das Monomethylanilin noch gar nicht dargestellt worden sei, so mussten wir bei Ausführung derselben in der That in einem argen Netze von Beobachtungsfehlern und Trugschlüssen verstrickt gewesen sein, wir konnten gar nicht auf dem Boden der gesunden Wirklichkeit gestanden haben, sondern Traumgebilde unserer kranken Phantasie mussten uns einen Streich gespielt haben!

Wie übereilt und wenig überlegt sein Ausfall gegen das Monomethylanilin gewesen ist, hat Hr. Kern sehr bald erfahren müssen. Fast unmittelbar nach seiner Mittheilung ist eine Arbeit von Hrn. Paul Hepp[1]) über das Monomethylanilin erschienen. Hr. Hepp stellt die Base aus derselben Acetverbindung dar, welche mir als Ausgangspunkt diente, allein er gewinnt diese Verbindung nach einem neuen und sehr eleganten Verfahren, indem er das Anilin zunächst acetylirt, das Acetanilid alsdann in eine Natriumverbindung verwandelt und diese mit Jodmethyl behandelt



$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$$

Die Eigenschaften des von Hrn. Hepp dargestellten Monomethylanilins fallen begreiflich mit denen des von mir gewonnenen zusammen.

Ich könnte hier abbrechen, allein der Aufsatz des Hrn. Kern hat einige Versuche veranlasst, welche zunächst zu meiner Belehrung unternommen wurden, von deren Ergebnissen jedoch auch Andere mit Nutzen Kenntniss nehmen dürften, insofern dieselben nicht nur das Monomethylanilin in integrum restituiren — was durch die Arbeit des Hrn. Hepp bereits zur Genüge geschehen war — sondern auch den Beweis führen, dass den irrigen Schlussfolgerungen des Hrn. Kern nicht einmal richtige Versuche zu Grunde gelegen haben.

Die Erfahrungen, welche ich eingesammelt habe, scheinen mir indessen über das engbegrenzte Interesse einer ephemeren Polemik hinauszugehen, ich habe sie daher in einen besonderen Aufsatz zusammengestellt.

---

[1]) Hepp, diese Berichte X, 327.

151. A. W. Hofmann: Versuche über die Einwirkung des Chlor-, Brom- und Jodmethyls auf Anilin.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXXIV.)

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

Wenn man sich mit Versuchen über das Verhalten des Anilins zu den Halogenderivaten des Methylalkohols beschäftigen will, so liegt es nahe, auf die Erfahrungen zurück zu gehen, welche über die Einwirkung der Alkohol-Halogenide auf das Ammoniak vorliegen. In dieser Beziehung sind die Beobachtungen von Interesse, welche ich[1]) vor nahezu 30 Jahren über die Einwirkung des Jodmethyls auf das Ammoniak mitgetheilt habe. Lässt man bei der Temperatur des siedenden Wassers eine concentrirte Lösung von Ammoniak auf Jodmethyl einwirken, so wird das letztere schnell aufgelöst und die Lösung enthält nunmehr in überwiegender Menge das letzte Product, welches sich überhaupt bilden kann. Aber neben diesem letzten Product lassen sich sämmtliche möglichen niedrigeren Substitutionsproducte nachweisen, so dass man in der That nicht weniger als 5 verschiedene jodwasserstoffsaure Salze in der Lösung hat, nämlich die Verbindungen

$$H_3N.HJ; \quad \begin{matrix}H_2\\CH_3\end{matrix}N.HJ; \quad \begin{matrix}H\\(CH_3)_2\end{matrix}N.HJ; \quad (CH_3)_3N.HJ;$$
$$(CH_3)_3N.CH_3J.$$

In kleinster Menge bildet sich hier die secundäre Base; allein durch später im grossen Maassstabe ausgeführte Versuche,[2]) ist es mir gelungen, auch diesen Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Die Reaction verläuft also ganz den Traditionen getreu, welche aus dem Studium der Substitutionsprocesse im Allgemeinen hervorgegangen sind. Das Auftreten sämmtlicher Substitute lässt schliessen, dass sich zuerst die einfachen Glieder der Reihe bilden, welche alsdann unter dem fortdauernden Einflusse des Substitutions-Agens theilweise, oft nahezu vollständig, in die höheren Glieder übergehen. Je kräftiger das Substitutions-Agens, um so weiter wird sich die Substitution erstrecken und um so zahlreicher werden die Glieder sein, die überhaupt auftreten können. Im vorliegenden Falle wird die Substitution bei Anwendung von Jodmethyl tiefer eingreifen, als durch die Einwirkung von Brommethyl und letzteres wird immer noch höher gegliederte Substitutionsproducte liefern, als das Chlormethyl. Ausserdem liegt es auf der Hand, dass man, wenn hochsubstituirte Producte verlangt werden, einen Ueberschuss des Substitutions-Agens, dass man dagegen wenn es sich um die Darstellung der Anfangsglieder der Reihe handelt, den Körper, in welchem sich die Substitution vollziehen soll, im Ueberschusse anwenden muss.

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIX, 16.

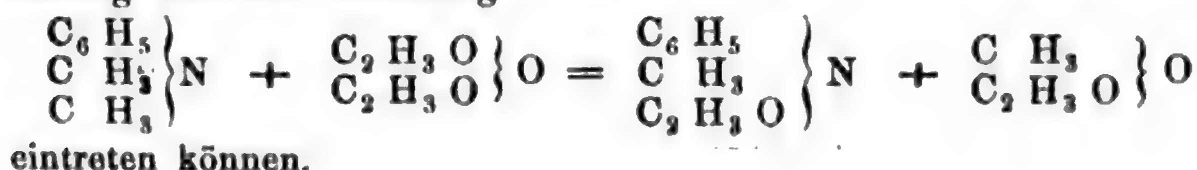
[2]) Hofmann, Lond. R. S. Proc. X, 380.

Wenn man Jodmethyl auf Anilin einwirken lässt, so werden sich offenbar sämmtliche Methylsubstitute bis zum Jodmethylat des Dimethylanilins hinauf bilden können und es wird von den besonderen Bedingungen des Versuchs — von den Verhältnissen, in welchen die Körper aufeinandertreffen, von dem Lösungsmittel, von dem Grade der Verdünnung, von der Temperatur — abhängen, in welchem Stadium der Substitution die Reaction mit Vorliebe stehen bleiben und welches Product vorwaltend auftreten wird. Um eine möglichst grosse Menge von Monomethylanilin zu erhalten, wird man einen möglichst grossen Ueberschuss von Anilin in Action treten lassen müssen.

Allein mit der Erzeugung des Monomethylanilins ist die Aufgabe nicht gelöst, es handelt sich noch um eine gute Methode, die monomethylirte Base in Gegenwart der dimethylirten zu erkennen. Da beide Substanzen in ihrem chemischen Charakter übereinstimmen und fast genau bei derselben Temperatur sieden, so musste man an ein Agens denken, welches der Natur der Sache nach nur auf den einen Bestandtheil der Mischung einwirken konnte. Da lag es denn wieder nahe, die von mir schon früher angegebene Behandlung des Gemenges mit Acetylchlorid zu versuchen, allein man wird nicht vergessen dürfen, dass dieses Chlorid bisher nur zur *Abscheidung* der monomethylirten Base aus einer monomethylanilin*reichen*, nicht aber zum *Nachweis* derselben in einer monomethyl*armen* Mischung angewendet wurde. Man wird nicht erwarten dürfen, wenn nur wenig Monomethylanilin vorhanden ist, dass die Acetverbindung, trotz ihrer stark ausgeprägten Krystallisationsfähigkeit, so ohne Weiteres in Krystallen anschiessen wird und man wird Sorge tragen müssen den Ballast von essigsaurem und salzsaurem Dimethylanilin zu entfernen um der Acetverbindung Spielraum zum Krystallisiren zu verschaffen.

Dies gelingt denn auch in der That ohne Schwierigkeit, sei's durch Abdestilliren des essigsauren Salzes, sei's durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether; allein es leuchtet ein, dass man noch viel schneller zum Ziele gelangen muss, wenn man die Bildung von salzsauren Salzen ganz und gar vermeidet. Zu dem Ende braucht man nur dem Acetylchlorid ein anderes Acetylirungsagens zu substituiren. Ein solches bietet sich in dem Anhydrid der Essigsäure.

Um die mit Hülfe dieses Anhydrids gebildete Acetoverbindung als Index für die Gegenwart von Monomethylanilin betrachten zu dürfen, musste zunächst festgestellt werden, dass das Anhydrid keinerlei Wirkung auf das Dimethylanilin ausübt. Obwohl eine solche Wirkung kaum wahrscheinlich war, so hätte möglicherweise doch eine Umsetzung nach der Gleichung



$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ C\,H_3 \\ C\,H_3 \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ C\,H_3 \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} C\,H_3 \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right\}O$$

eintreten können.

Um diese Frage zu entscheiden wurden 12 Grm. vollkommen reines Dimethylanilin (dargestellt durch Destillation von Trimethylphenylammoniumhydroxyd und zwischen 192—193° siedend) mit 5 Grm. Essigsäureanhydrid gemischt. Das in die Flüssigkeit eingesenkte Thermometer zeigte nicht die geringste Temperaturveränderung, eine Erscheinung, aus der sich alsbald erschliessen liess, dass keine Reaction stattgefunden habe. Die Mischung wurde nun destillirt; sie begann bei etwa 140° zu sieden. Der Siedepunkt stieg alsdann auf 193°, bei welcher Temperatur er sich erhielt, bis nur noch ein paar Tropfen Flüssigkeit im Siedekolben zurückgeblieben waren. Dieser kleine Rückstand wurde Tage lang an der Luft stehen gelassen, ohne dass eine Spur von Krystallen entstanden wäre. Nun wurde dem Destillate 1 Grm. Monomethylanilin, aus der Acetverbindung gewonnen, zugesetzt; alsbald erfolgt eine starke Wärmeentwickelung, das Quecksilber stieg um 30 Grade und als man nun von Neuem destillirte, war selbst bei 220° noch eine erhebliche Menge von Flüssigkeit in dem Kolben geblieben, welche beim Erkalten zu einer prachtvollen Krystallmasse von dünnen vierseitigen Tafeln erstarrte. In heissem Wasser gelöst lieferten die gepressten Tafeln die langen Spiesse von Methylacetanilid, wie ich sie früher beobachtet hatte. Als das Destillat nochmals destillirt wurde, wiederholte sich diese Erscheinung; allein es hatten sich diesmal viel weniger Krystalle gebildet; aber selbst bei einer dritten, vierten und fünften Destillation erschienen noch Krystalle, bei der letzten allerdings nur noch in sehr geringer Menge. Es war somit eine einfache Methode des Nachweises von kleineren Mengen Monomethylanilin in selbst erheblichen Quantitäten von Dimethylanilin gegeben.

Die Entscheidung der Frage, ob sich bei der Einwirkung von Chlormethyl, Brommethyl und Jodmethyl auf Anilin Monomethylanilin bilde, unterlag jetzt keiner Schwierigkeit mehr.

In seiner Abhandlung über die Darstellung des Monomethylanilins fasst Hr. Kern das Ergebniss seiner Versuche über diese Frage in folgenden Worten zusammen: „Ich halte es mit diesen Versuchen demnach für vollkommen erwiesen, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin unter keinen Verhältnissen Monomethylanilin entsteht und halte ich dies mit dem von mir schon früher Mitgetheilten[1]) zusammen, so darf ich mich wohl allgemein dahin ausdrücken, dass durch Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodmethyl auf Anilin kein Monomethylanilin erhalten wird, sondern dass die Substitution, wie schon damals ausgesprochen, sich stets auf die beiden Amidwasserstoffatome des Anilins erstreckt, und zwar so, dass das einmal angegriffene Anilinmolecul sofort in Dimethylanilin übergeführt wird."

[1]) Kern, diese Berichte VIII, 771.

Meine eigenen Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt:

Versuch mit Chlormethyl. Das Chlormethyl wurde nach der vortrefflichen Methode von C. E. Groves durch Einleiten von trockner Salzsäure in reinen Methylalkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellt. Es strich durch mehrere Flaschen, welche Alkali enthielten, dann durch Wasser, welches keine saure Reaction mehr annahm und endlich durch Schwefelsäure um mit Anilin zusammenzutreten. 150 Gr. der trocknen Base waren in 3 kleine Ballons vertheilt, deren jeder seinen Rückflusskühler hatte, so dass man das Anilin während der ganzen Operation im Sieden erhalten konnte. Nach zwei Stunden traten erhebliche Mengen von Chlormethyl aus dem letzten Ballon aus; so dass die Operation unterbrochen werden konnte. Beim Erkalten erstarrten die Flüssigkeiten in Folge reichlicher Ausscheidung eines Chlorhydrats. Es wurde nunmehr trockner Aether eingebracht, und auf diese Weise 100 Gr. reinen salzsauren Anilins erhalten, aus denen sich die Menge des zur Wirksamkeit gelangten Chlormethyls zu 39 Gr. berechnet. Die ätherische Lösung lieferte mit verdünnter Schwefelsäure noch 41.2 Gr. Sulfat, so dass aus dem Chlorhydrat und Sulfat zusammengenommen 98.2 Gr. Anilin wiedergewonnen wurden, also nur 51.2 Gr., für die Bildung von Methylanilinen, zur Verwendung gekommen waren. Beim Verdampfen des Aethers blieb ein basisches Oel zurück, welches alsbald bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid einen starken Gehalt an Monomethylanilin zu erkennen gab, denn die Temperatur der Mischung stieg um mehr als 80 Grade. Nach mehrfacher Destillation wurden aus dieser Mischung 34 Gr. reinen Methylacetanilids, entsprechend 24.4 Gr. Monomethylanilin, erhalten. Diese bedurften aber zu ihrer Bildung 11.5 Gr. Chlormethyl und dem Reste $39 - 11.5 = 27.5$ Gr. entsprechen 32.9 Gr. Dimethylanilin. Nun sind 24.4 Gr. Monomethylanilin aus 21.2 Gr. Anilin, und 32.9 Gr. Dimethylanilin aus 25.3 Gr. Anilin entstanden; es wären hiernach also im Ganzen $21.2 + 25.3 = 46.5$ Gr. Anilin methylirt worden. Die Differenz $51.2 - 46.5 = 4.7$ zeigt, dass jedenfalls eine kleine Menge des gebildeten Methylacetanilids in der Mutterlauge geblieben war. Diese Löslichkeit beeinträchtigt die Ausbeute an Monomethylanilin, immerhin zeigt der Versuch, dass sich auf 4 Thle. Dimethylanilin, zum wenigsten 3 Thle. Monoverbindung gebildet hatten.

Versuch mit Brommethyl. 124 Gr. Anilin in ätherischer Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 50.5 Gr. Brommethyl zusammengebracht. Nach Verlauf von 24 Stunden hatten sich 81 Gr. bromwasserstoffsaures Anilin ausgeschieden, woraus sich die Menge des in Wirksamkeit getretenen Brommethyls zu 44.2 Gr. ergiebt. Kleine Verluste sind bei einem so ausserordentlich flüchtigen Körper wie das Brommethyl kaum zu vermeiden. Aus der ätherischen Lösung wurden ausserdem 86.6 Gr. Anilinsulfat erhalten, so dass im

Ganzen 100 Gr. Anilin wieder gewonnen, mithin nur 24 Gr. methylirt wurden. Die aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Mischung von Basen lieferte nun durch mehrmaliges Destilliren mit Essigsäureanhydrid, — beim Zusatz derselben war auch in diesem Falle eine beträchtliche Temperaturerhöhung eingetreten — 10 Gr. Acetverbindung, entsprechend 7.2 Gr. Monomethylanilin. Zu ihrer Bildung sind 6.4 Gr. Brommethyl erforderlich; der Rest 44.2 — 6.4 = 37.8 Gr. hat zur Erzeugung von 24 Gr. Dimethylanilin gedient. 7.2 Gr. Monoverbindung sind aber aus 6.2 Gr. Anilin, 24 Gr. Dimethylanilin aus 18.4 Gr. Anilin entstanden. Es sind also im Ganzen 6.2 + 18.4 = 24.6 Gr. Anilin methylirt worden. Diese Zahl stimmt aber so genau, als man dies überhaupt nur erwarten kann, mit der Menge von 24 Gr., welche zur Verfügung stand.

Hiernach hatte sich also in diesem Falle auf 3.3 Thle. Dimethylanilin 1 Thl. Monomethylanilin gebildet.

Versuche mit Jodmethyl. 150 Grm. Anilin in ätherischer Lösung wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 76 Grm. Jodmethyl in Wechselwirkung gebracht. Nach einigen Tagen hatten sich 113 Grm. jodwasserstoffsauren Anilins ausgeschieden, aus denen sich die Menge des in Wirksamkeit getretenen Jodmethyls zu 72.6 Grm. berechnet. Die ätherische Lösung lieferte auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure noch 111.8 Grm. Sulfat, so dass 120.7 Grm. Anilin zurückgewonnen wurden, also nur 29.3 Grm. zur Methylirung kamen. Als der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand mit Acetanhydrid behandelt wurde, gab die starke Wärmeentwickelung alsbald die Gegenwart erheblicher Mengen von Monomethylanilin zu erkennen. Nach mehrfacher Destillation wurden 9 Grm. der Acetverbindung erhalten, welche 6.5 Grm. Monomethylanilin entsprechen. Zu ihrer Bildung waren 8.6 Grm. Jodmethyl erforderlich, und es sind demnach 72.6 — 8.6 = 64 Grm. Jodmethyl zur Bildung von 27.2 Grm. Dimethylanilin verwendet worden. 6.5 Grm. Monomethylanilin sind aber aus 5.6 Grm. Anilin, 27.2 Grm. Dimethylanilin aus 20.9 Grm. Anilin entstanden. Hiernach waren in dem Versuch 6.5 + 20.9 = 26.5 Grm. Anilin methylirt worden, während die Differenz des in Arbeit genommenen und wieder gewonnenen Anilins 29.3 beträgt. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin sind demnach 4.2 Th. Dimethylanilin auf 1 Th. Monomethylanilin entstanden.

Aus den beschriebenen Versuchen erhellt, dass wenn man nur Sorge trägt, einen recht grossen Ueberschuss von Anilin anzuwenden, bei der Einwirkung des Jodmethyls 21.2 pCt., bei der des Brommethyls 25.2 pCt., bei der des Chlormethyls sogar 45.7 pCt. des angegriffenen Anilins als Monomethylanilin erhalten wurden. Allein es verdient hervorgehoben zu werden, dass diese Zahlen Minimalwerthe darstellen; bei den zahlreichen Operationen sind, der Löslichkeit der

Acetverbindung, zumal aber ihrer Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen wegen, erhebliche Verluste ganz unvermeidlich. Könnte man diese Verluste vermeiden, so würde sich das Verhältniss noch wesentlich günstiger gestalten.

Um zu sehen, ob eine Bildung von Monomethylanilin auch ohne einen Ueberschuss von Anilin stattfindet, wurde ein zweiter Versuch angestellt, in welchem 1 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Anilin zur Anwendung kam. Zu dem Ende wurden 25 Gr. Anilin und 38.8 Gr. Jodmethyl in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gemischt. Aber selbst nach 8 Tagen war die Reaction nicht beendet, denn beim gelinden Erwärmen schieden sich neue Mengen von jodwasserstoffsaurem Anilin aus. Erst nach mehrfacher Destillation erfolgte keine weitere Salzbildung mehr, wobei jedoch begreiflich viel Jodmethyl verloren ging. Es wurden schliesslich 30 Gr. jodwasserstoffsauren Anilins entsprechend 19.2 Jodmethyl erhalten. Das mit Schwefelsäure ausgefällte Sulfat wog 6.6 Gr., so dass im Ganzen 16.9 Gr. Anilin zurückerhalten, mithin 8.1 Gr. methylirt wurden. Durch Destillation mit Acetanhydrid entstanden aus dem Gemenge von Mono- und Dimethylanilin 1.3 Gr. der Acetverbindung, welche 0.9 Gr. Monomethylanilin entsprechen. Hieraus berechnet sich, da die Menge des verbrauchten Jodmethyls bekannt ist, die Menge des gebildeten Dimethylanilins zu 7.6 Gr. Es waren also auf 1 Th. Monomethylanilin in diesem Versuch 8.5 Th. Dimethylanilin erzeugt worden oder aber es hatten sich in diesem Falle nur 12.5 pCt. des angegriffenen Anilins in Monomethylanilin verwandelt.

Immerhin bleibt es bemerkenswerth, dass sich unter so ungünstigen Verhältnissen noch eine so erhebliche Menge der monomethylirten Base gebildet hatte.

Jedenfalls aber ist durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche über die Einwirkung des Chlor-, Brom- und Jodmethyls auf das Anilin, die auf irrigen Untersuchungen fussende Ansicht des Hrn. Kern, dass sich mit Hülfe der Methylhalogenide kein Monomethylanilin erhalten lasse, unzweifelhaft widerlegt.

Nach diesen Erörterungen könnte es fast überflüssig erscheinen, auf die Bildung des Monomethylanilins bei der fabrikmässigen Darstellung des „Methylanilins" nach besonders einzugehen. Ist es ja doch in diesem Processe schliesslich nur das Chlormethyl *in conditione nascendi*, welches die Methylirung besorgt. Gleichwohl hat mir die erneuete Beschäftigung mit diesem Gegenstande mancherlei Aufschlüsse verschafft, welche vielleicht auch Anderen willkommen sein möchten.

Ueber die Beobachtungen, welche Hr. Kern bei der Fabrikation des Methylanilins im Grossen gemacht hat, sind von demselben Mittheilungen an die chemische Gesellschaft in Zürich gemacht worden,

über welche Hr. R. Gnehm der Berliner Gesellschaft berichtet hat[1]). „Aus denselben geht hervor, dass die Methylirung des Anilins mittelst Holzgeist und Salzsäure sich stets auf die beiden Amidwasserstoffe erstreckt, so zwar, dass das einmal angegriffene Anilinmolecul sofort in Dimethylanilin übergeht. In dem Reactionsproduct konnte nämlich Hr. Kern, selbst wenn die Methylirung, sei es absichtlich oder unabsichtlich, keine vollständige war, neben Dimethylanilin wohl noch intactes Anilin, nie aber die monomethylirte Base nachweisen."

Nach dem bereits oben Gesagten bedarf es keiner weiteren Erklärung mehr, wesshalb Hr. Kern, auf directe Bildung von Krystallen durch Chloracetyl sich verlassend, zu negativen Resultaten gelangt ist. Mit Hülfe des Essigsäureanhydrids lässt sich nachweisen, dass das Monomethylanilin der constante Begleiter des Dimethylanilins ist. Mir ist bis jetzt kein „Methylanilin" des Handels durch die Hände gegangen, in welchem ich nicht Monomethylanilin — wenn auch meist nur in geringer Menge — aufgefunden hätte. Der Güte der HH. Martius und Mendelsohn-Bartholdy verdanke ich eine Reihe von Handelsmustern, meist älteren Datums, welche Hr. Richard Barnes im hiesigen Laboratorium nach dem oben beschriebenen Verfahren auf ihren Gehalt an Monomethylanilin untersucht hat. In allen Fällen gab sich dieser Gehalt alsbald durch eine Temperaturerhöhung beim Zusatz des Anhydrids zu erkennen. Es wurden folgende Procente gefunden:

Holliday	0.7 pCt.
Clavel, Basel	2.5 -
Vedlès, Paris	5.1 -
Bindschedler und Busch	5.3 -

Aber auch das im Augenblick fabricirte „Methylanilin" enthält Monomethylanilin, obwohl in ganz unwesentlicher Menge.

Das gewöhnliche Handelsproduct der Firma Tillmanns & Co. in Crefeld enthält nach meinen Versuchen 1.5 pCt. Monomethylanilin, das Product, welches in den Werkstätten der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation bei der Darstellung des Methylviolets zur Anwendung kommt, nach Versuchen, welche Hr. Dr. Geyger, der Dirigent dieser Abtheilung, nach demselben Verfahren angestellt und mir freundlichst mitgetheilt hat, zwischen 1 u. 2 pCt. Monomethylanilin[2]). Keine

[1]) Kern, diese Berichte, VIII, 771.

[2]) Hr. John Spiller (Lond. R. Soc. Proc. XXI, 204) hat vor einiger Zeit gezeigt, dass die harzigen Substanzen, welche bei der Einwirkung des Jodmethyls und Jodäthyls auf das Rosanilin in der Fabrikation der methylirten und äthylirten Violette als Nebenproducte entstehen, bei der Destillation reichlicher Menge von öligen Basen liefern. Den Siedepunkten nach zu urtheilen, liegen hier complexe Gemenge vor, die noch einer eingehenden Untersuchung bedürfen. Offenbar aber enthalten sie erhebliche Mengen beziehungsweise von Dimethylanilin und Diäthylanilin. Ich war begierig zu erfahren, ob das auf die angegebene Weise aus den Nebenproducten des methylirten Rosanilins entstehende Basengemenge Monomethyl-

dieser Proben lieferte mit Chloracetyl behandelt alsbald Krystalle der Acetverbindung, allein auch in keiner derselben entstand auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Niederschlag von Anilinsulfat wie in dem Producte, welches mir vor einigen Jahren als Rohmaterial für die Darstellung des Monomethylanilins gedient hatte. Hieraus geht hervor, dass das „Methylanilin“ des Handels im Augenblick ein anderes ist, als vor 3 Jahren, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass man in den ersten Jahren der Methylvioletfabrikation nicht wusste, was man heute weiss, dass nämlich das Dimethylanilin das eigentliche farbgebende Product ist. Auch die viel geringere Reinheit des Methylalkohols mag, wie dies von Hrn. Krämer betont worden ist, dazu beigetragen haben, dass früher vielfach anilin- und monomethylanilinhaltige Producte in den Handel gekommen sind.

Das „Methylanilin“, aus welchem ich vor mehreren Jahren das Monomethylanilin zuerst im reinen Zustande dargestellt hatte, stammte aus der Fabrik von Hrn. Tillmanns zu Crefeld, in welcher damals Hr. Friedrich Hobrecker die Fabrikation des „Methylanilins“ eben begonnen hatte. Ich frug daher bei Hrn. Hobrecker an, ob sich noch über die Abkunft des Products, mit dem ich gearbeitet hatte, etwas feststellen lasse, und habe umgehend die erwünschte Auskunft erhalten. Obwohl gegenwärtig in einem ganz anderen Zweige der chemischen Industrie arbeitend, war Hr. Hobrecker, indem er sein Arbeitsjournal nachschlug, gleichwohl noch im Stande, mir genau die Details der Operation anzugeben, aus welcher das zu meinen Versuchen verwendete „Methylanilin“ hervorgegangen war. Nach seiner freundlichen Mittheilung bestand die Beschickung des Autoclaven aus

40 Th. Anilinchlorhydrat,
60 Th. Anilin und
35 Th. Methylalkohol.

Die Mischung wurde zunächst zwei Stunden lang auf 200° erhitzt und alsdann noch weitere 10 Stunden lang zwischen 235 und 240° erhalten. Diese Verhältnisse haben sich denn auch in einem neuen Versuche auf das Glänzendste bewährt. Hr. Dr. Heinrich Buff von der Firma H. Tillmanns in Crefeld hat mit der liebenswürdigsten Bereitwilligkeit, für welche ich ihm sehr dankbar bin, in den Werkstätten der Crefelder Fabrik einen Versuch im Grossen nach den oben angegebenen Verhältnissen ausführen lassen. Bei dieser Operation

anilin enthalten möchte. Hr. Spiller hat die Güte gehabt, mir eine Probe dieser Producte zu übersenden; sie siedeten zwischen 190° und 218°. Durch mehrfache Destillation hat Hr. Barnes das unter 200° siedende getrennt. Bei der Behandlung der niedrig siedenden Fraction mit Acetanhydrid wurden schliesslich Krystalle erhalten, die aber mit Methylacetanilid nichts gemein hatten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 145°. Mit Salzsäure zerlegt, lieferten sie reines Paratoluidin vom Schmelzpunkt 45°. Monomethylanilin scheinen also diese Producte nicht zu enthalten.

wurden 80 Kilogramm methylirten Products von genau den Eigenschaften erhalten, welche ich früher beobachtet hatte. Bei der Untersuchung erwies sich dasselbe aus

25 Th. Anilin,
30 Th. Monomethylanilin und
45 Th. Dimethylanilin

zusammengesetzt. Die Analyse wurde in diesem Falle, nach Abscheidung des Anilins als Sulfat, mit Acetylchlorid ausgeführt, indem man überdies Sorge trug, die wässerige Mutterlauge der Krystalle von Methylacetanilid nach dem Eindampfen mehrmals mit Aether auszuschütteln. Man erhielt auf diese Weise noch erhebliche Mengen der Verbindung. Aus 100 G. des mir von Hrn. Buff übersendeten Productes wurden nach Entfernung des Anilins als Sulfat, theilweise direct krystallisirt, theilweise durch Ausschütteln mit Aether 41.7 Gr. der Acetverbindung erhalten, welche 30 Gr. Monomethylanilin entsprechen[1]).

Diese Versuche zeigen, dass auch die Ansicht, welche Hr. Kern über die fabrikmässige Darstellung des „Methylanilins" ausgesprochen hat, nicht stichhaltig ist.

Nach allen diesen Ergebnissen scheint mir wohl die einfache Annahme gerechtfertigt, es erfolge die Bildung der Methylsubstitute des Anilins wie die der Substitutionsproducte im Allgemeinen, d. h. es wird zunächst das erste Substitut gebildet, aus dem alsdann die anderen durch progressive Substitution entstehen.

Ist dem aber so, so wird auch, wenn man in den methylirten Anilinen wieder Wasserstoff an die Stelle der Methylgruppen treten lässt, der Abbau, wie vordem der Aufbau, stufenweise stattfinden. Schon vor vielen Jahren habe ich[2]) gezeigt, dass sich das Chlorid des Tetraäthylammoniums bei der Destillation in Chloräthyl und Triäthylamin, das Chlorhydrat des Triäthylamins in Chloräthyl und Diäthylamin, das Chlorhydrat des Diäthylamins in Chloräthyl und Aethylamin, das Chlorhydrat des Aethylamins schliesslich in Chloräthyl und Ammoniak spaltet. Es gelingt aber nur schwierig, die verschiedenen Reactionen auseinander zu halten. In der Regel bilden sich mehrere Producte dieser umgekehrten Substitution neben einander.

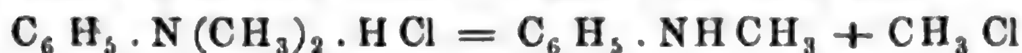
---

[1]) Ich habe bei dieser Gelegenheit wieder grosse Mengen des prachtvollen Methylacetanilids in Händen gehabt, welche ich des Oefteren in Krystallen von 1 Decimeter Länge habe anschiessen sehen. In meiner früheren Abhandlung ist der Schmelzpunkt zu 104° angegeben, diese Angabe ist fehlerhaft; ich vermuthe es sollte 100.4 heissen. Hr. Hepp (diese Berichte X, 327) hat den Schmelzpunkt bei 101 bis 102° gefunden. Nach sehr sorgfältigen Beobachtungen mit den verschiedensten Präparaten, die 6 oder 8 Mal umkrystallisirt und überdies noch destillirt worden waren, liegt der Schmelzpunkt bei 99.5°. Hängt man ein Glasrohr mit mehreren Grammen der Acetverbindung im Dampfe siedenden Wassers auf, so ist die ganze Masse nach wenigen Minuten vollständig geschmolzen. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 245°. Beim Erwärmen entwickelt die Acetverbindung einen Geruch, der an den des Himbeeressigs erinnert.

[2]) Hofmann, Lond. R. S. Proc. X, 594.

Am Schlusse seiner Arbeit citirt Hr. Kern Versuche, welche Hr. Ad. Weber in ähnlicher Richtung über die Einwirkung der Wärme auf das salzsaure Dimethylanilin angestellt hat. Diese Versuche sind in einer Inaugural-Dissertation (Zürich 1876) beschrieben, die mir leider nicht vorliegt.

„Zu Gunsten meiner oben ausgeführten Ansicht“, sagt Hr. Kern, „muss ich auch von Hrn. Ad. Weber ausgeführte Versuche in anderer Richtung anführen. Beim Erhitzen von reinem salzsaurem Dimethylanilin erhielt er nämlich nicht, wie man der Formel nach



$$C_6 H_5 . N(CH_3)_2 . HCl = C_6 H_5 . NHCH_3 + CH_3 Cl$$

erwarten sollte, Monomethylanilin, sondern er behielt stets unverändertes Dimethylanilin und Anilin zurück, also der Formel entsprechend

$$2 C_6 H_5 N(CH_3)_2 . HCl = C_6 H_5 N(CH_3)_2 + C_6 H_5 NH_2 + 2 CH_3 Cl.$$“

Im Sinne der oben entwickelten Ansicht über den Mechanismus der Methylirung und Entmethylirung liess sich kaum bezweifeln, dass grade wie in aufsteigender Linie der Bildung des Dimethylanilins die des Monomethylanilins vorausgeht, so auch in absteigender Linie, das Anilin erst aus dem zunächst erzeugten Monomethylanilin entstehe

$$C_6 H_5 N(CH_2)_2 . HCl = C_6 H_5 NHCH_3 + CH_3 Cl$$

$$C_6 H_5 NHCH_3 . HCl = C_6 H_5 NH_2 + CH_3 Cl$$

und es war zu erwarten, dass man bei der Entmethylirung das Zwischenglied ebensogut würde nachweisen können, wie dies bei der Methylirung gelungen war. Wenn Hrn. Ad. Weber bei seinen Untersuchungen das Auftreten des Monomethylanilins entgangen ist, so erklärt sich dies auf dieselbe Weise wie die erfolglose Bemühung des Hrn. Kern bei den seinigen.

Die Frage liess sich indessen durch einen einfachen Versuch entscheiden. Zu dem Ende wurden 100 Gr. trockenen Dimethylanilins in wasserfreiem Aether gelöst und mit Salzsäuregas behandelt. Das als krystallinische Masse ausgeschiedene Chlorhydrat wog 129.5 Gr. Der Theorie nach hätten 130.1 Gr. erhalten werden sollen. Als dieses Salz der Destillation unterworfen wurde, entwickelten sich alsbald Ströme von reinem Chlormethyl, dem keine Salzsäure beigemischt war. Gleichzeitig ging ein flüssiges Product über. Als die Destillation erlahmte, wurde die Operation unterbrochen. Der Rückstand in der Retorte erstarrte zu einer Krystallmasse, welche fast nur aus salzsaurem Anilin bestand. Das Destillat, in welchem sich ebenfalls Krystalle von salzsaurem Anilin abgesetzt hatten, wurde mit Alkali versetzt, um die Basen abzuscheiden, und in ätherischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das ausgeschiedene Anilinsulfat wog 15 Gr., entsprechend 9.8 Anilin. Das rückständige Oel lieferte bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid 13 Gr. Methylacetanilid, d. h. 9.3 Gr. Monomethylanilin.

Es ist gar nicht einmal nöthig, dass das salzsaure Salz des Dimethylanilins besonders darzustellen. In einem zweiten Versuche wurden 60 gr. Dimethylanilin in einer Retorte mit trockenem Salzsäuregas (entwickelt aus 30 Gr. Kochsalz) behandelt und das Product solange destillirt, als sich noch erhebliche Mengen von Chlormethyl entwickelten. Nach Abscheidung des Anilins als Sulfat lieferten die rückständigen Basen durch Behandlung mit Acetanhydrid 9.7 gr. Acetverbindung. Das Resultat war also noch ein günstigeres, denn es waren in diesem Falle nicht weniger als 11.5 pCt. des angewendeten Dimethylanilins in Monomethylanilin verwandelt worden.

Wendet man bei diesen Versuchen einen Ueberschuss von Salzsäure an, lässt man z. B. das Dimethylanilin auf einen Ueberschuss von feurig geschmolzenem Anilinchlorhydrat tröpfeln, so wird begreiflich zuletzt alles Dimethylanilin in Anilin zurückverwandelt.

Die Versuche verlaufen also grade so, wie es sich der Theorie nach erwarten lässt.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht Hrn. Dr. Georg Körner für die Sorgfalt, Sachkenntniss und Ausdauer zu danken, mit welcher er mich bei Anstellung der beschriebenen Versuche hat unterstützen wollen.

---

152. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 186, No. 1.

II. Dingler's polytechnisches Journal.

Bd. 223, Heft 5.

Jäger, H. Das Barometer als Wage. S. 503.
Bode, Friedr. Ueber Concentration von Schwefelsäure auf 60° B. und über Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparates. Fortsetzung. S. 504.
Vergleichung der Kochtrommeln und der Cascaden in Bezug auf ihre Kosten und Leistungen 504 — C). Der Gloverthurm 508. Bestimmung der Dimensionen des Gloverthurmes 509.
Wagner, Rudolf v. Ueber Vaseline. S. 515.
Fischer, Ferd. Ueber die Anforderungen, welche an ein zu häuslichen Zwecken bestimmtes Wasser zu stellen sind. S. 517.
Wittstein, G. C. Ueber bleihaltigen Höllenstein. S. 526.
Gintl, Wilh. Ein neues Verfahren der photographischen Vergrösserung. S. 527.
Griessmayer, V. Studien über den Weinfarbstoff und über Weinfärbung. S. 531.
Radde, Otto. Stenochromie und dessen internationale Farbenscale. S. 536.
Rosenstiehl. Ueber eine neue Isomerie des Purpurins. S. 539.
Cech, C. O. Die Metallwerke und die chemischen Iudustrieen der österreichischen Staatseisenbahn im Banate. S. 540.

III. Bulletin de la Société chimique de Paris.

T. XXVII, No. 6.

Nilson, L. F. Sur les platronitrites. P. 242.
Hardy, F. et Gallois, N. Sur la matière active du Strophantus hispidus. P. 247.
Etard, A. Action de l'acide chlorochromique sur les matières organiques. P. 249.
Kosmann, C. Recherches chimiques sur les ferments contenus dans les végétaux, et des effets produits par l'oxydation du fer, sur les matières organiques. P. 251.
Hanriot. Sur quelques dérivés glycériques. P. 256.
Cazeneuve, P. Action de l'hyposulfite de soude sur l'hématine du sang (hématine réduite). P. 258.
Lermontoff, J. Mlle. Société chimique de Saint-Pétersbourg. — Séance du 25 mars/7 avril 1876. — Correspondance du 8/20 février 1877. P. 260.

IV. Journal of the Chemical Society.

March.

Hartley, Walter Noel. Observations on Fluid Cavities. VI. P. 241.
Stillingfleet Johnson, George. On Potassium Tri-iodide. VII. P. 249.
Church, A. H. Researches on Colein. VIII. P. 258.
Jäger, Emil. On some Derivatives of Dithymyl-trichlorethane. IX. P. 262.

V. Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

T. IX, No. 2.

Butlerow, A. Ueber die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Zweite Abhandlung: Ueber Diisobutylen. S. 38.

VI. The American Chemist.

Vol. VII, No. 6.

Contents of this Number.

The American Chemical Society:
I. Proceedings, Regular Meeting, Nov. 2, 1876. P. 205.
II. Science in America. Inaugural Address. John W. Draper. P. 205.
III. Contributions to Volumetric Analysis. First Paper on a New Portable Burette. P. Casamajor. P. 213.
IV. On the Determination of Phosphorus in Pig Iron by Means of Molybdic Acid. F. A. Cairns. P. 215.
V. Alcohol in Statu Nascendi. H. Endemann. P. 217.

Report upon the Chemistry and Composition of the Porcelains and Porcelain-Rocks of Japan. Henry Wurtz. P. 218.
Manufacture of Artificial Butter. Henry A. Mott. P. 283.

VII. Le Moniteur scientifique.

Avril 1877.

Stupuy, Hip. Assainissement de la Seine. Épuration et utilisation des eaux d'égout. P. 339.
Aimé Girard. Rapport à M. le ministre de l'agriculture et du commerce sur les procédés saccharimétriques et le rendement des sucres bruts au raffinage. P. 357.
Gurlt, Ad. Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des Rapports d'Hofmann). Fer, Fonte, fer forgé, acier (suite et fin). P. 380.
Champion, P. et Pellet, H. Nouvel inflammateur pour torpilles automatiques. P. 408.
Tyndall J. La fermentation et ses rapports avec les phénomènes morbides. P. 428. Conférences scientifique à Glascow. P. 428.
Schlösing, Th. Sur la nitrification par les ferments organisés. P. 434.
Stricker. Rhumatisme articulaire aigu généralisé traité par l'acide salicylique. P. 435.

VIII. Atti della R. Accademia dei Lincei Transunti.

Vol. 1, Dicembre 1876.

Paternò ed Ogliarolo. Ricerche sulla picrotossina (pres. da Cannizzaro). P. 21.
Paternò e Spica. Ricerche sul cumofenol (id.) P. 24.
Valente. Azione del cloruro d'acetile sull'acido santonico (id.) P. 26.
Cannizzaro e Valente. Sul cloruro santonico (id.). P. 27.
Cannizzaro e Carnelutti. Sul joduro, e sul bromuro corrispondenti all'acido santonico (id.) P. 28.
Cossa. Sul fluoruro di magnesio (pres. da Sella). P. 34.

Berichtigungen.

Heft 1,	Seite	11,	Zeile	4 v. o.	lies: „Eine" statt „Ein".
-	-	11,	-	10 v. o.	lies: „ein" statt „nie".
-	-	11,	-	22 v. o.	lies: „dioritischer" statt „dionitischer".
-	-	20,	-	5 v. u.	lies: „löslichen" statt „lösliche".
-	-	20,	-	13 v. u.	lies: „neuen" statt „neuer".
Heft 4,	-	344,	-	2 v. o.	lies: „$R_3 O_4$" statt „$R_2 O_4$".
-	-	345,	-	22 v. o.	lies: „Limne" statt „Limue".
-	-	345,	-	24 v. o.	ist das erste „36b" zu streichen.
-	-	348,	-	5 v. u.	lies: „Anreicherung" statt „Anreihung".
-	-	349,	-	15 v. o.	lies: „Chromeisenstein" statt „Chromiteisenstein".
Heft 5,	-	464,	-	15 v. u.	lies: „Grazer" statt „Prager".
-	-	465,	-	9 v. o.	lies: „desselben" statt „des kalten".
-	-	485,	-	21 v. o.	lies: „Benzoylchlorid" statt „Nitrobenzoylchlorid".
-	-	487,	-	21 v. o.	lies: „keine" statt „reine".

Nächste Sitzung: Montag, 9. April.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 9. April 1877.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung begrüsst der Vorsitzende das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Herr V. v. Richter aus Breslau.

Herr Jaffé fragt an: ob die Publicationscommission von der im vorliegenden Hefte befindlichen Arbeit des Herrn Ladenburg Kenntniss genommen und ob mit ihrer Bewilligung gewissen, wie er glaube, die Grenzen der Kritik überschreitenden Ausdrücken dieser Arbeit die Aufnahme in die Berichte der Gesellschaft zugestanden worden sei.

Der Vorsitzende erwidert, die betreffende Arbeit habe der Commission nicht vorgelegen und der Redacteur fügt hinzu, dass er den Verfasser bewogen habe, einige Sätze seiner Abhandlung zu ändern und in ihrer jetzigen Form keinen genügenden Grund zur Verweigerung der Aufnahme oder zur Verweisung an die Publicationscommission habe erblicken können.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Dr. — Leube, Apotheker, Ulm,

H. Fischli, Assistent am Chemischen Laboratorium des Polytechnicum, Zürich,

Dr. O. Widmann, Dr. N. Engström, Dr. G. Eckmann, Upsala,

Wilhelm Klein, Freiherr von Wisenberg, 42 Prater-Str., Wien,

Hugo Schrötter, Chem. Univ.-Laboratorium, Wien,

Dr. Paul Brumme, Königsplatz 18, III, Leipzig,

Arno Nagel, Chem. Universitäts-Laboratorium, Bonn,

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Sidney A. Norton, Professor am Ohio Agricultural College, Columbus, Ohio U. S. A. (durch F. W. Clarke und R. B. Warder),

Dr. Hugo Weidel, IX. Währinger-Str. 10, Wien (durch L. v. Barth und H. Wichelhaus),

Karl Forrer, Adresse: K. Oehler, Anilinfarben-Fabrik in Offenbach a. Main (durch R. Lunge und R. Gnehm),

J. Romeny, 26 Harten Straet, Amsterdam (durch A. C. Oudemans und J. W. Gunning),

C. A. C. Libosan } Assistenten am Athenaeum illustre, Gro-
L. C. Schwab } neburgwal, Amsterdam (durch dieselben),
Guido von Bechi, 29 Platten-Str., Huntern bei Zürich (durch C. Liebermann und V. Meyer).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

E. Sell. Grundzüge der modernen Chemie. 2. Aufl. I. Bd. Anorganische Chemie. Berlin 1877. (Vom Verf.).
Pierre de Peyster Ricketts. Notes on Assaying and Assay Schemes. New York 1876. (Vom Verf.).
A. Arzruni. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Brechungsexponenten der natürlichen Sulfate des Bariums, Strontiums und Bleis. (Sep.-Abdr. v. Verf.).
Michele Fileti. Tavole di Analysi chimica qualitativa. Roma 1877. (Vom Verf.).
Der Naturforscher. No. 13, 14.
Polytechnisches Notizblatt, No. 6, 7.
Allgemeine Chemiker-Zeitung.

Im Austausch:

Chemisches Centralblatt, No. 13, 14;
Deutsche Industriezeitung, No. 13, 14.
Journal für praktische Chemie, Heft 5.
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, III. Heft, März.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, No. 5.
Atti della R. Accademia dei Lincei. Fasc. 3. Febbrajo.
Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg. T. XXIII, No. 2.
Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 7.
Bulletin de la Société industrielle de Rouen. 5e année, No. 1, Janv. et Févr. 1877.
Gazzetta chimica italiana. Fasc. II e III.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, No. 3.
Revue scientifique, No. 40, 41.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, Heft 6.
Comptes rendus, t. LXXXIV, No. 1—14.

Der Schriftführer: A. Oppenheim.   Der Vorsitzende: C. Liebermann.

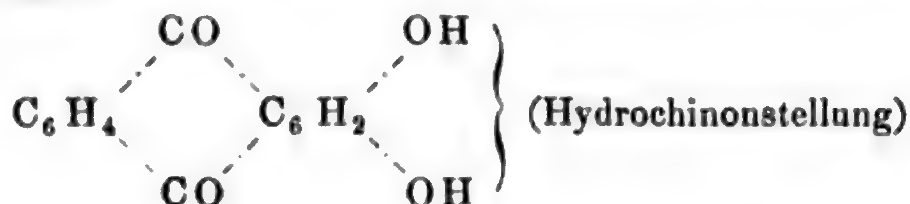
Mittheilungen.

153. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber die Reductionsprodukte des Chinizarins.

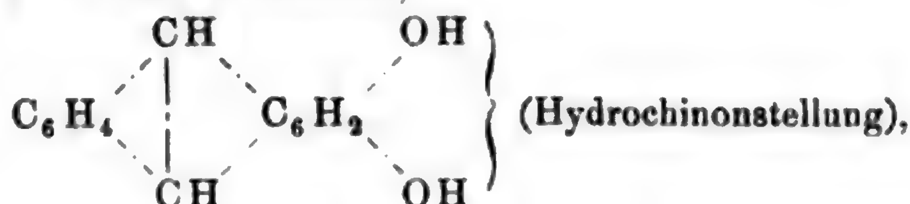
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Bei der vorliegenden Arbeit gingen wir von dem Gedanken aus, im Chinizarin in ähnlicher Weise die Ketonsauerstoffe durch Wasserstoff zu ersetzen, wie dies von dem Einen von uns und Topf (diese Ber. IX, 1201) beim Anthrachinon geschehen war. Da das Chinizarin

nach seiner Bildungsweise aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon die Constitution

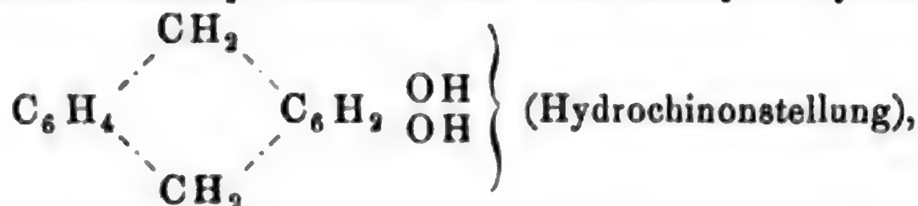


eines Anthrachinons besitzt, in welchem noch zwei Hydroxyle in der Stellung der beiden des gewöhnlichen Hydrochinons sich befinden, so musste man, falls es gelang, die Ketonsauerstoffe des Chinizarins durch je 1 H Atom zu ersetzen, zu



d. h. einem Bioxyanthracen kommen, dessen Hydroxylstellung noch die des Hydrochinons ist. Bei der Oxydation dieses als Anthracenhydrochinon zu bezeichnenden Körpers wäre dann eine dem jetzigen Anthrachinon isomere, mit dem Benzolchinon und Naphtalinchinon ganz ähnlich constituirte Verbindung, welcher man den Namen Anthracenchinon geben könnte, zu erwarten. Diese Verbindung wäre um so interessanter, als sie an genau demselben Kohlenstoffcomplex die beiden so nahe verwandten Klassen der Doppelketone und der eigentlichen Chinone zu vergleichen gestatten würde.

Die Untersuchung, welche in der Beschaffung grösserer Mengen Chinizarins nicht unbedeutende Schwierigkeiten bietet, ist übrigens noch nicht ganz bis zu dem gewünschten Ende gediehen. Einestheils werden die beiden Sauerstoffe nicht durch je 1, sondern durch je 2 Wasserstoffatome — wie bei dem gleichen Uebergang von Anthrachinon in Anthracenbihydrür[1]) — ersetzt und man gelangt so statt zum Anthracenhydrochinon zum Anthracenhydrürhydrochinon:



anderntheils lässt die Untersuchung bisher wenigstens noch die Möglichkeit offen, dass einer der entzogenen Sauerstoffe kein Keton, sondern ein Hydroxylsauerstoff sei. Wir legen jedoch hier die obige Auffassung als die wahrscheinlichere zu Grunde, und theilen, weil die Arbeit sehr langsam fortschreitet, schon jetzt die erlangten Resultate mit.

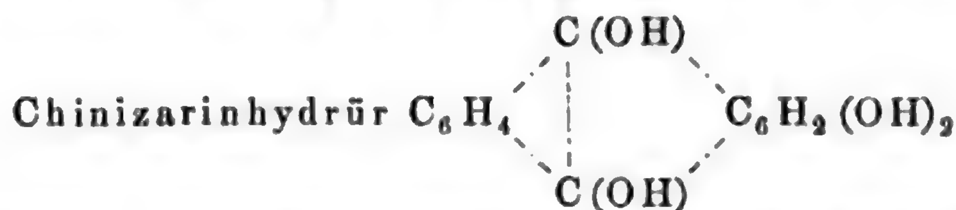
---

[1]) Diese Ber. IX, 1202.

Zur Darstellung von Chinizarin bedienten wir uns der von Baeyer und Caro angegebenen Methode des Erhitzens von Phtalsäureanhydrid mit Parachlorphenol (Siedep. 218°) und Schwefelsäure. In Ermangelung näherer Angaben über die geeigneten Mengen- und Temperatur-Verhältnisse bemerken wir, dass wir das Chlorphenol und die Phtalsäure in molekularen Mengen und von der Schwefelsäure das 10fache Gewicht des Chlorphenols anwandten. Das Gemisch wurde im Oelbade am Kühlrohr mehrere Stunden auf 210° erhalten. Die Ausbeute ist in Folge des Entstehens von Nebenprodukten keineswegs befriedigend, wir erhielten nur 8—10 pCt. des verwendeten Chlorphenols an Chinizarin. Lässt man die Temperatur zu hoch steigen oder den Prozess zu lange andauern, so erhält man neben dem Chinizarin viel Purpurin, welches offenbar durch Oxydation des Chinizarins durch die Schwefelsäure entsteht. Beispielsweise wurden einmal bei der Verarbeitung von 210 Gr. Chlorphenol 20 Gr. Chinizarin und 5 Gr. Purpurin erhalten. Beide lassen sich glücklicherweise leicht z. Th. schon durch Alkohol, am besten durch Extraction des vorher von den übrigen Verunreinigungen befreiten Gemisches dieser beiden Verbindungen mit kalter Sodalösung, bis dieselbe kaum mehr gefärbt abläuft, trennen. Purpurin ist darin sehr leicht, Chinizarin nur spurenweis löslich. Wir konnten so beide Verbindungen rein darstellen. Das Purpurin ist mit dem aus Krapp erhaltenen identisch.

Die Reduction des Chinizarins wurde wie früher die des Anthrachinons mit HJ und P am aufsteigenden Kühler bewerkstelligt, und führte wie diese je nach der Concentration der HJ und der Dauer des Kochens zu verschiedenen Reductionsstufen.

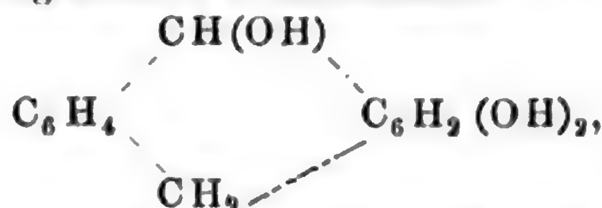
Schwache HJ und wenig P gab alsbald ein aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirendes Produkt von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_4$ (gef. 68.97 pCt. und 69.48 pCt. C und 4.27 und 4.46 pCt. H, ber. 69.42 pCt. C und 4.13 pCt. H). Dasselbe ist dadurch, dass es sich in Alkali mit gelber Farbe löst, die an der Luft unter Rückbildung reinen Chinizarins allmälig blau wird, genügend als



charakterisirt. Diese Reductionsstufe lässt sich eben so leicht durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Chinizarin erhalten. Sie ist ein erwünschtes Beispiel eines beständigeren aber noch den Farbstoff zurückbildenden Wasserstoffadditionsproduktes aus der Reihe der Anthracenfarbstoffe. Ihre alkalische Lösung fluorescirt, sie bildet ein unlösliches, gelbes Baryumsalz.

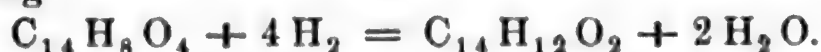
Ein dem vorstehenden in allen Eigenschaften sehr ähnliches Pro-

dukt entsteht zuweilen bei etwas längerer Dauer der Reaction. Der Analyse zufolge hat es die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ (gef. 73.62 pCt. C und 4.98 pCt. H, ber. 73.68 pCt. C und 5.26 pCt. H), es ist eine dem Anthranol vergleichbare Reductionsstufe



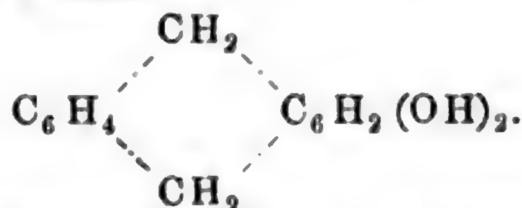
welche man als Chinizarol bezeichnen könnte, die aber nicht genauer untersucht wurde.

Kocht man Chinizarin ungefähr 1 Stunde mit HJ von 1.8 sp. G. und überschüssigem Phosphor, so entsteht eine braune, harzige Masse, welche das Endprodukt der Einwirkung bildet. Nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure wird die Substanz zunächst durch Lösen in Alkohol von dem meist in der rothen Modification befindlichen Phosphor getrennt. Das alkoholische Filtrat wird fast zur Trockne gebracht. Hierauf wird es mit starkem, wässerigen Kali versetzt, wobei es zu einem Krystallbrei erstarrt, den man auf Thonplatten absaugt. Diese grünlichgelbe Masse wird in verdünnterem Alkali gelöst, filtrirt und die Substanz aus der alkalischen Lösung mit Säure niedergeschlagen. Wenn man diese Fällung nun von Neuem wie oben in das Kalisalz umwandelt, so erhält man die Alkaliverbindung in hübschen, gelben Nadeln krystallisirt. Aus ihr wird durch Säurezusatz die alkalifreie Substanz erhalten. Man krystallisirt dieselbe noch aus Alkohol um, wobei man sie in hübschen, weissgelben, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 99° erhält. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich leicht löslich und ertheilt diesen Lösungen eine starke, grüngelbe Fluorescenz, welche übrigens auch den beiden andern Reductionsprodukten des Chinizarins eigen ist. Sie ist $C_{14}H_{12}O_2$ zusammengesetzt (gef. 78.67 pCt. und 79.60 pCt. C, 5.78 pCt. und 5.84 pCt. H, ber. 79.24 pCt. C und 5.66 pCt. H) und entsteht nach der Gleichung:



$$C_{14}H_8O_4 + 4H_2 = C_{14}H_{12}O_2 + 2H_2O.$$

Aus oben erörterten Gründen bezeichnen wir sie als Anthracenhydrürhydrochinon von der Formel:



Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung weit flüchtiger als irgend eine der bekannten Anthracenverbindungen. Man kann auch diese Eigenschaft zur Reinigung benutzen, aber da die Flüchtigkeit nicht allzugross ist, empfiehlt sich der obige Weg mehr. Ihre alkoholische Lö-

sung wird durch Eisenchloridlösung grün gefärbt. Das schon erwähnte Alkalisalz krystallisirt nur bei Ueberschuss von Alkali; durch Wasser, Alkohol oder Kohlensäure wird es in seine Componenten zerlegt. Genügend rein wird es erhalten, wenn man das frischbereitete Salz schnell auf reinen Thonplatten absaugt und unter der Luftpumpe zur Trockne bringt. Seine Formel ist $C_{14}H_{10}\begin{matrix}(OK)\\(OH)\end{matrix}$ (gef. 14.96 und 15.26 pCt. K, ber. 15.61 pCt. K).

Die mit etwas Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Anthracenhydrürhydrochinons fällt essigsaures Kupfer und essigsaures Blei in citronengelben Flocken. Die des Bleisalzes bestehen aus mikroskopischen Nadeln, welche die Zusammensetzung $(C_{14}H_{10}O_2)Pb$ besitzen (gef. 50.13 pCt. Pb, ber. 49.64 pCt.). Eine Acetylverbindung des Anthracenhydrürhydrochinons wurde durch Erhitzen der Verbindung mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Chloracetyl auf 150° erhalten. Die abgesaugte, dunkle Krystallmasse wurde durch Lösen in Benzol, Fällen eines unreineren Theils durch Zusatz von Ligroïn und Verdunsten des Filtrats in hellgelben, mikroskopischen Krystallwärzchen erhalten. Sie schmilzt bei 136 — 138° und ist das Monoacetylderivat $C_{14}H_{10}\begin{cases}OH\\OC_2H_3O\end{cases}$ (gef. 75.41 pCt. C u. 5.93 pCt. H, ber. 75.58 pCt. C und 5.51 pCt. H).

Während ein Ammoniaksalz des Anthracenhydrürhydrochinons in keiner Weise erhalten werden konnte, tritt letztere Verbindung mit grosser Leichtigkeit mit Aethylamin in Reaction; starke, wässerige oder alkoholische Aethylaminlösungen reagiren schon in der Kälte, schwächere (ca. 20 procentige) beim Kochen. Die neue Verbindung bildet schöne, seidenglänzende, citronengelbe Nadeln. Sie werden weder durch Alkohol oder durch Wasser, noch durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Aus Alkohol lassen sie sich unverändert umkrystallisiren. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{17}NO$ (gef. 80.25 pCt. C, 7.43 pCt. H und 6.78 pCt. N; ber. 80.33 pCt. C, 7.11 pCt. H und 5.86 pCt. N). Sie entsteht nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O_2 + NH_2 . C_2H_5 = H_2O + C_{16}H_{17}NO$$

und besitzt die Constitution: $C_{14}H_{10}\begin{cases}OH\\NHC_2H_5\end{cases}$. Sie schmilzt bei 162° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Alkalien verändern sie in der Kälte kaum, beim Kochen entweicht Aethylamin. Conc. Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, Wasser fällt sie allmählig aus dieser Lösung. Sie hat die Eigenschaften einer schwachen Base, indem sie auch von verdünnter Salzsäure gelöst wird.

Die bereits oben als wichtig hervorgehobene Oxydation des Anthracenhydrürhydrochinons lässt sich durch Kochen seiner eisessigsauren Lösung mit Braunstein und etwas Schwefelsäure leicht be-

werkstelligen. Die Lösung nimmt sehr schnell eine dunkelorange Farbe an. Filtrirt man und versetzt die kochende Lösung mit etwas Wasser, so scheidet sich die neue Verbindung in orangegelben Nädelchen ab. Sie schmelzen bei 191°. Ihre Zusammensetzung ist nicht die erwartete $C_{14}H_8O_2$, sondern $C_{14}H_8O_3$ (gef. 74.54 pCt. C und 3.73 pCt. H, ber. 75.00 pCt. C und 3.57 pCt. H), es findet also neben der H-Abspaltung noch eine Sauerstoffaufnahme nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O_2 + O_3 = C_{14}H_8O_3 + 2H_2O$$

statt. Die Natur dieses mit den Monooxyanthrachinonen gleich zusammengesetzten Körpers haben wir bisher aus Mangel an Material nicht erforscht. Die Zurückführung des Anthracenhydrürhydrochinons in Chinizarin ist uns bisher nicht gelungen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

154. C. Liebermann: Zur Constitution des Oxythymochinons.

In meiner früheren Abhandlung „über die Constitution des Oxythymochinons[1]" habe ich es noch zweifelhaft gelassen, ob das aus Nitrosothymol durch Nitrirung entstehende und Oxythymochinon liefernde Binitrothymol mit dem aus der Thymolsulfosäure entstehenden Binitrothymol identisch oder nur isomer sei. Ich habe mich seitdem weiter mit diesen Verbindungen beschäftigt, und mich auch durch quantitative Bestimmungen von der Identität beider überzeugt. Ich führe hier die z. Th. von Herrn Benzinger ausgeführten vergleichenden Analysen der beiderseitigen K, Ca, Ag und Ba-Salze an:

a. bedeutet Binitrothymol aus Thymolsulfosäure,

b. - - - Nitrosothymol.

Kalisalze: Lange gelbe Nadeln. Die ganz lufttrockenen Salze zeigten bis 140° keine Gewichtsabnahme. Gef. für *a.* 13.84 pCt. K; für *b.* 14.22 pCt. K. $C_{10}H_{11}(NO_2)_2.OK$ verlangt 14.06 pCt.

Bariumsalz *a.* von Engelhardt und Latschinoff beschriebene Nadeln von der Formel $(C_{10}H_{11}(NO_2)_2O)_2Ba + 3H_2O$; verlangt 8.05 pCt. H_2O und 22.27 pCt. Ba in der entwässerten Substanz.

b. Aus kochendem Wasser krystallisirte orange Nadeln wurden beim Trocknen auf 145° dunkelroth. Wasserverlust 8.05 pCt.; Ba-Geh. des entwässerten Salzes 22.45 pCt.

Kalksalze. Aus verdünntem Alkohol, worin sehr leicht löslich in orange Nadeln, werden beim Trocknen auf 145° roth. An feuchter Luft werden die rothen Krystalle wieder orange.

---

[1]) Diese Ber. X, S. 77.

a. H_2O Verlust gef. 14.51 pCt., Ca-Gehalt im wasserhaltigen Salz 6.55 pCt. Ca, im wasserfreien 7.89 pCt. Ca;

b. H_2O Verlust gef. 14.51 und 14.60 pCt., Ca-Gehalt im wasserhaltigen Salz 6.66 pCt. Ca, im wasserfreien 7.88 pCt. Ca
berechnet für $[C_{10}H_{11}(NO_2)_2O]_2Ca + 5H_2O$ 14.80 pCt. H_2O, 6.57 pCt. und resp. 8.54 pCt. Ca.

Einmal wurde aus *a*. ein citronengelbes Kalksalz durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten, welches die Zusammensetzung $[C_{10}H_{11}(NO_2)_2O]_2Ca + 7H_2O$ (gef. 19.54 pCt. H_2O und 8.59 pCt. Ca im wasserfreien Salz, ber. 19.56 pCt. H_2O und 8,54 pCt. Ca) besass. Dasselbe konnte indess nicht willkürlich wiedergewonnen werden.

Silbersalze. Durch Doppelzersetzung erhaltene citronengelbe Fällungen; aus verdünntem Alkohol krystallisirt kanariengelbe Nadeln. Lufttrocken.

a. Gef. 30.45 pCt. Ag
b. Gef. 30.72 pCt. Ag

berechnet für $C_{10}H_{11}(NO_2)_2OAg$ 31.12 pCt. Ag.

Dass beide Binitrothymole identisch sind, folgt übrigens zum Theil schon daraus, dass, wie ich gefunden habe, beim Nitriren der Thymolsulfosäure sich zuerst Mononitrothymol bildet und zwar dasselbe, welches durch Oxydation von Nitrosothymol mit rothem Blutlaugensalz entsteht. Man kann diese Verbindung so sehr leicht in grösserem Maassstabe darstellen, indem man eine wässerige Lösung von Thymolsulfosäure mit Salpetersäure versetzt und bei nicht über 50° bis zur Bildung des aus gelblich weissen Nadeln bestehenden Niederschlags erwärmt. Dieser wird nach dem Auswaschen und Trocknen zuerst durch Ausziehen mit kaltem Ligroin, dann durch Umkrystallisiren aus demselben Mittel gereinigt. Mononitrothymol bildet sehr dünne farblose bläulich fluorescirende Nadeln, welche bei 140° schmelzen. (Gef. 61.27 pCt. C und 6.69 pCt. H, ber. 61.53 pCt. C. und 6.67 pCt. H). Das Ammoniak und Kalisalz sind sehr leicht löslich; bei der Reinigung des Binitrothymols durch Umkrystallisiren seiner Alkalisalze wird daher das fast stets in kleiner Menge beigemischte Mononitrothymol fortgeschafft und ist aus diesem Grunde wohl bisher übersehen worden. Bei der Darstellung von Oxythymochinon aus rohem Binitrothymol entsteht in Folge der Anwesenheit des Nitrothymols meist gleichzeitig etwas Thymochinon, das mit den ersten Wasserdämpfen übergeht, aber auch noch den Schmelzpunkt des später übergehenden Oxythymochinons herabdrückt.

Uebrigens ist dies nicht der Grund der nicht übereinstimmenden Angaben über den Schmelzpunkt des Oxythymochinons, welche Engelbrecht einer- Carstanjen und ich andererseits gemacht haben, und

in Betreff deren Ladenburg annimmt, dass wenigstens die von Carstanjen auf einem Druckfehler beruhe. Engelbrecht fand 173—174°, Carstanjen 187°, ich 183°. Ich bemerke übrigens, dass ich neuerdings bei mehreren in grösserem Maassstabe ausgeführten Darstellungen von Oxythymochinon, sowohl mit aus Thymolsulfosäure, wie mit aus Nitrosothymol bereitetem Binitrothymol, den Schmelzpunkt des in der verschiedensten Weise gereinigten Oxythymochinons gleichmässig aber durchweg selbst niedriger als Engelbrecht bei 169—171°, beobachtet habe. Dennoch beruht weder meine frühere Angabe, noch die von Carstanjen, wie mir derselbe gütigst mittheilte, auf einem Irrthum. Ich habe den höheren Schmelzpunkt nicht wieder, Carstanjen hat ihn auch neuerdings wieder, aber auch den niederen (169°) beobachtet. Der wahre Schmelzpunkt des Oxythymochinons scheint mir daher bis jetzt noch nicht sicher festgestellt.

Ob etwa bisweilen kleine Mengen eines isomeren Oxythymochinons den Schmelzpunkt herauf- oder geringe Verunreinigungen in der ganz rein erscheinenden Substanz ihn leicht herabdrücken, habe ich bisher nicht zu entscheiden vermocht. Die Identität der beiden Oxythymochinone aus Thymolsulfosäure und aus Nitrosothymol bleibt jedoch nach dem Obigen davon unberührt.

Vielleicht erklären sich diese Schmelzpunktsverschiedenheiten durch eine eigenthümliche Umwandlung, welche ich am Thymochinon, und zwar gleichmässig an dem aus Thymolsulfosäure wie an dem aus Nitrosothymol[1]) gewonnenen beobachtet habe, und die sich möglicherweise analog auch am Oxythymochinon vollzieht. Das gelbe Thymochinon wird nämlich bei wochlangem Stehen, namentlich in feuchtem Zustande, weiss, porzellanartig. Die Umwandlung geht von der Oberfläche aus und wird nur sehr schwer vollständig. Der Schmelzpunkt der Substanz steigt dabei stetig bis 140°, ohne indess scharf zu sein. Das unveränderte Thymochinon lässt sich aber jederzeit leicht von dem Umwandlungsprodukt trennen, sei es durch Destillation mit Wasserdampf, sei es durch Waschen mit Aether. In beiden Fällen bleibt die neue Substanz zurück. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Spiritus in langen gelblich-weissen Nadeln leicht rein erhalten, die bei 200° schmelzen. Ich habe diese Substanz erst vor Kurzem aufgefunden und bisher zu geringe Mengen derselben in Händen gehabt, als dass ich ihre Natur bereits sicher hätte feststellen können. Die

---

[1]) Hierbei möchte ich nachtragen, dass das Thymochinon aus Nitrosothymol nicht wie ich angab, zuerst von Armstrong, sondern bereits kurz vorher von R. Schiff erhalten worden ist. Die betreffende Angabe findet sich zwar nicht in der in diesen Berichten mitgetheilten Abhandlung von Schiff, wohl aber in dessen Dissertation. (Zürich, 1876, S. 52.)

Analyse macht es indess wahrscheinlich, dass sie ein polymeres Thymochinon ist. (Gef. 72.00 pCt. C und 7.46 pCt. H. Ber. 73.17 pCt. C und 7.32 pCt. H.) [1])

Berlin, Organ. Laborat. d. Gew.-Akad.

---

155. H. Plath: Zur Kenntniss der Krappfarbstoffe.

Die im vorliegenden Heft enthaltene Mittheilung von Schunk und Römer über Purpurin veranlasst mich, auch meinerseits einige im Anschluss an meine frühere Arbeit über Xanthopurpurin (diese Ber. IX, 1204) auf Veranlassung von Prof. Liebermann unternommene, noch nicht ganz abgeschlossene Versuche mitzutheilen. Bei denselben leitete mich wesentlich die Absicht, die Natur des Pseudopurpurins näher kennen zu lernen. Letzteres wird fast allgemein als Tetraoxyanthrachinon aufgefasst, doch bleiben seine Hauptreactionen, sein leichter und glatter Uebergang in Purpurin beim Erhitzen mit Alkohol und selbst mit Wasser dabei ziemlich unverständich, insofern man namentlich im letzteren Falle nurschwer verstehen kann, wie unter diesen Umständen eine Abspaltung eines Sauerstoffatoms vor sich gehen soll. Am besten liessen sich die Reactionen des Pseudopurpurins verstehen, wenn es als ein Hydrat oder ein Carboxylderivat des Purpurins aufgefasst werden könnte.

Ich habe mich übrigens von dem leichten Uebergang von Pseudopurpurin in Purpurin überzeugt. Dieser Uebergang findet ausser in den bereits bekannten Fällen u. A. auch beim Erhitzen von Pseudopurpurin mit Essigsäureanhydrid auf 180° statt. Man erhält kleine orangegelbe, in verdünntem Alkali unlösliche, warzenförmig geordnete Nädelchen vom Schmelzpunkt 190—192°, welche mit dem von Liebermann nnd Giesel aus Purpurin dargestellten Triacetylpurpurin identisch sind. (Gef. 63.06 pCt. C und 4.09 pCt. H, ber. 62.83 pCt. C und 3.68 pCt. H.)

Die Analysen, welche ich mit, nach Schützenberger's Vorschrift rein dargestelltem Pseudopurpurin ausführte, stimmen gut mit der jetzt üblichen Formel $C_{14}H_8O_6$ und viel weniger mit der eines Purpurinhydrats $C_{14}H_8O_5 + H_2O = C_{14}H_{10}O_6$ überein. (Gef. 61.27 pCt. und 61.83 pCt. C und 3.06 und 2.99 pCt. H, ber. $C_{14}H_8O_6$ 61.76 pCt. C und 2.94 pCt. H. Für $C_{14}H_{10}O_6$ berechnet sich 3.49 pCt. H.)

---

[1]) Ich bin Hrn. Ladenburg auf das Gebiet persönlicher Gereiztheit, welches er in Folge meines rein sachlichen Widerspruchs gegen einen Theil seiner Beweisführung von der Constitution des Benzols in seiner Erwiderung (diese Berichte X, S. 49—51) betreten hat um so weniger gefolgt, als ich durch die seither von mir beigebrachten Thatsachen jetzt meine sämmtlichen bezüglichen Behauptungen als bewiesen und Ladenburgs entgegenstehende Anschauung als widerlegt betrachten muss.

Dennoch wurden verschiedene Versuche angestellt, Purpurinhydrate zu gewinnen, um sie mit dem Pseudopurin zu vergleichen. Es wurde jedoch stets, am besten durch Krystallisiren von sublimirtem Purpurin aus verdünntem Spiritus, nur das von Wolff und Strecker beschriebene Hydrat in langen, haarfeinen orangegelben Nadeln erhalten. Da diese Chemiker jedoch für dasselbe nur 4.86 pCt. H_2O fanden, während die Formel $C_{14}H_8O_5 + H_2O$ 6.57 pCt. verlangt, so wurden einige Analysen von dieser Verbindung ausgeführt, welche die obige Formel mit 1 Mol. H_2O bestätigen (Gef. 6.56 und 6.43 pCt. Krystallwasser; die von Wasser befreite Substanz gab 65.97 pCt. C und 3.50 pCt. H, Purpurin verlangt 65.63 pCt. C und 3.13 pCt. H). Das Krystallwasser entweicht ganz vollständig erst bei 160°, was Wolff und Strecker übersehen haben. Das Purpurinhydrat ist vom Pseudopurpurin übrigens durchaus verschieden.

Es wurde nun versucht, durch Einführung zweier Hydroxyle in das Xanthopurpurin[1]) oder eines Hydroxyls in Purpurin zum Pseudopurpurin zu gelangen.

Löst man das früher von mir beschriebene Bibromxanthopurpurin in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt auf 200°, so wird die gelbrothe Lösung unter H Br-Entwicklung purpurn. Die mit Wasser gefällte Substanz krystallisirt aus Eisessig in hellrothen Nädelchen. Die Verbindung bildet ein unlösliches Bariumsalz. Sie färbt gebeiztes Zeug wie Purpurin. Sie ist Monobrompurpurin $C_{14}H_7BrO_5$ (Gefunden 50.04 pCt. C, 2.41 pCt. H und 23.53 pCt. Br ber. 50.15 pCt. C, 2.09 pCt. H und 23.88 pCt. Br), welches nach folgender Gleichung: $C_{14}H_6Br_2O_4 + H_2O = HBr + C_{14}H_7BrO_5$ entsteht.

Dieselbe Verbindung gewinnt man direct aus Purpurin, wenn man zu einer Lösung desselben in Eisessig einen Ueberschuss von Brom hinzufügt.

Schmilzt man Brompurpurin oder Bibromxanthopurpurin mit Kali, so lässt sich alles Brom aus der Verbindung entfernen. Die rothviolette wässrige Lösung giebt auf Säurezusatz einen rothen Niederschlag, der aus Eisessig in dunkelrothen Warzen krystallisirte. Er war bromfrei; sein Barytsalz unlöslich; gebeiztes Zeug färbte er wie Purpurin. Die Verbindung ist, wie auch die Analyse sogleich zeigt

[1]) Gelegentlich dieser Verbindung möchte ich erwähnen, dass sie aus Eisessig in oft 1 Ctm. langen, schmalen Prismen krystallisirt, die an der Luft ihren Glanz bald verlieren. Nach Messungen des Hrn. Prof. Hirschwald sind die Krystalle rechtwinklige Prismen mit Gradendfläche, welcher letzteren ein ausgezeichneter Blätterbruch entspricht. Sie sind eine Essigsäureverbindung der Purpuroxanthins von der complicirten Zusammensetzung $3(C_{14}H_8O_4) + 2(C_2H_4O_2)$. Die angelagerte Essigsäure geht beim Trocknen fort. Ihre Menge wurde theils durch den Trockenverlust (Analysen a), theils durch Titriren der Essigsäure in dem bei Destillation der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Destillat bestimmt (Analysen b). (Ber. 14.29 pCt. $\bar{A}$. Gef. a) 14.06, 14.23, 14.14 pCt., b) 13.89, 13.84, 14.03 pCt.).

(gef. 64.87 pCt. C und 3.80 pCt. H) kein Pseudopurpurin. Wahrscheinlich ist sie noch nicht völlig reines Purpurin gewesen.

Schliesslich wurden Versuche angestellt um zu erfahren, ob das Pseudopurpurin vielleicht in ähnlicher Weise wie das kürzlich von Schunk und Römer aufgefundene Orange als eine Carbonsäure angesehen werden könne. Zu dem Zweck wurde reines Pseudopurpurin im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 200° erhitzt. Das Rohr war nach dem Erhitzen, bei welchem irgend welche Verkohlung nicht zu bemerken war, mit langen, rothen, glänzenden Nadeln ausgekleidet, die sich bei der Untersuchung als fast reines nur eine Spur Xanthopurpurin enthaltendes Purpurin erwiesen. Beim Oeffnen zeigte das Rohr starken Druck, und die entweichende Kohlensäure rief in dem vorgelegten Kalkwasser einen dicken Niederschlag hervor. Unter denselben Versuchsbedingungen zerfällt, wie ich mich überzeugt habe, das von Schunck und Römer als Xanthopurpurincarbonsäure angesprochene Orange in Xanthopurpurin und Kohlensäure; es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass das Pseudopurpurin einmal in ähnlicher Weise wird aufgefasst werden müssen. Die bisher bekannten Analysen des Pseudopurpurins gestatten jedoch, wie bereits eingangs hervorgehoben, noch nicht die einfache Auffassung desselben als Purpurincarbonsäure, und es sind daher weitere Versuche in der zuletzt angedeuteten Richtung zur Feststellung seiner Constitution erforderlich.

Ich will hier nicht unterlassen auf eine neue, von mir aufgefundene Darstellungsweise der von Schunck und Römer aus käuflichem rohem Purpurin isolirten Xanthopurpurincarbonsäure aufmerksam zu machen. Schunck und Römer gaben bereits an, dass diese Substanz wohl mit dem ε-Pupurin von Rosenstiehl identisch sei, welche dieser ebenfalls aus Rohpurpurin aber in so kleiner Menge erhielt, dass er nach vielen Mühen nur über im Ganzen 4 Grm. verfügte. Nach meiner Methode lassen sich leicht 10—20 pCt. des in beliebiger Menge zur Verfügung stehenden Rohpurpurins gewinnen. Zu diesem Zweck suspendirt man letzteres in Eisessig, setzt einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Kochen. Es tritt, während sich Alles zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löst, schwache Gasentwicklung ein. Die langsam erkaltete Lösung lässt auf Zusatz von Wasser Xanthopurpurincarbonsäure fallen, die man durch wiederholtes Krystallisiren aus Chloroform reinigt. Die Analyse, sowie ein directer Vergleich mit einer Probe von Schunck und Römer's Purpuroxanthincarbonsäure, die ich der Güte des Hrn. Prof. Liebermann verdanke, bestätigten in sämmtlichen von dieser Verbindung angegebenen Eigenschaften die Identität beider Substanzen. Die Purpuroxanthincarbonsäure scheint demnach im Rohpurpurin nicht sowohl

oder allein vorhanden zu sein, als sich bei oxydirenden Reactionen zu bilden. Auch aus Pseudopurpurin erhält man, wenn auch weniger glatt unter denselben Bedingungen Purpuroxanthincarbonsäure.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

156. V. Griessmayer: Ueber die Peptone der Würzen.

(Eingegangen am 23. März.)

Bei der Unklarheit, welche über die Individualität der Peptone und Parapeptone noch immer herrscht, musste es als ein erfreulicher Fortschritt begrüsst werden, dass v. Gorup-Besanez die Biuretreaction als charakteristisch für die Peptone im Gegensatze zu den Parapeptonen und Eiweissstoffen bezeichnete. Es knüpfte sich daran sofort die Hoffnung, durch dieses Mittel auch über die Peptone aus dem Pflanzenreiche, über die Proteïne der Würzen und des Bieres näheren Aufschluss zu erhalten. Eine in dieser Richtung angestellte Untersuchung versprach um so eher zu Resultaten zu führen, als v. Gorup-Besanez noch ausserdem dargethan hatte, dass sich im Darrmalze ein peptonisirendes Ferment vorfinde.

Es war klar, dass nach diesen Daten in normal dargestellter Würze Peptone sich vorfinden und mittelst Natronlauge und Kupfersulfat nachgewiesen werden müssten.

Im Verlaufe dieser Abhandlung wird sich zeigen, in wie weit diese Voraussetzungen in Erfüllung gingen.

I.

Würze aus älterem Darrmalze einer hiesigen Malzfabrik wurde in der Art bereitet, dass man 100 gr. Malz in fein geschnittenem Zustande mit 500 Cc. Wasser im Wasserbade bei steigender Erwärmung 2—3 Stunden digerirte und die Operation bei einer Maximaltemperatur von 56—58° R. beendigte. Dann wurde die Maische filtrirt und das Filtrat in einer Porcellanschale über freiem Feuer gesotten circa ½—¾ Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Nach erfolgter Ausscheidung der Proteïne — oder um technisch zu sprechen: nachdem sich die Würze gebrochen hatte — wurde filtrirt. Die so gewonnene Würze verhielt sich in folgender Weise.

1) 3 Cc. derselben wurden mit 1 Cc. Natronlauge und einigen Tropfen einer bis zur Farblosigkeit verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich hiermit graugrün, bei weiterem Zusatze von Kupfersulfat mehr blaugrün. Da zu vermuthen war, dass die gesuchte Peptonreaction durch anderweitige Würzebestandtheile verdeckt werde, so suchte man etwa vorhandenes Pepton rein zu gewinnen. Es wurde daher

2) eine grössere Menge Würze mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, in Wasser gelöst und wieder mit absolutem Alkohol gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde nun in Wasser gelöst und gab folgende Reactionen.

a. mit Natronlauge und Kupfersulfat (in obiger Verdünnung) mehr blau als blauviolett;

b. mit Tannin dicken Niederschlag;

c. mit schwefelsaurem Natron und Essigsäure erhitzt, beim Erkalten zuerst Trübung, dann voluminösen Niederschlag;

d. mit Ferrocyankalium und Essigsäure dicken Niederschlag;

e. mit Millon's Reagens rothe Färbung.

Das Filtrat von der ersten Fällung mit Alkohol gab noch voluminöse Niederschläge mit Gerbsäure, sowie mit Eisenchlorid; dieser letztere war aber nicht schwarz und sowohl im Ueberschusse von Eisenchlorid als in Salzsäure löslich; nicht aber in Essigsäure.

Nach den gewöhnlichen Annahmen sind die Parapeptone nicht durch Alkohol fällbar und geben die Peptone keine Reaction weder mit Millon's Reagens noch mit Eisenchlorid. Andererseits nimmt man jedoch an, dass die Peptone links polarisiren. Aber eine optische Untersuchung der, wie oben angeführt, von Maltose und Dextrin gereinigten und in Wasser gelösten Proteïne zeigte beim Polarisiren vollständige Inactivität. Ich will hier gleich hinzufügen, dass auch der alkoholische, mit Kohle entfärbte Malzauszug, sowie die Proteïne des Bierextractes die gleiche optische Neutralität zeigen. Wenn man daher zunächst der Ansicht sich zuneigte, dass in der Alkoholfällung ein Gemenge von Pepton und durch die Acidität der Würze mitgefälltem Parapepton vorliege, so spricht doch wieder gegen diese Auffassung: 1) der Nichteintritt der Biuretreaction, 2) die optische Inactivität.

II.

Würze aus demselben Malze wurde in 3 Fractionen mit absolutem Alkohol gefällt und jede Fraction für sich durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol gereinigt.

Erste Fällung: Mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; mit Natriumsulfat und Essigsäure gekocht flockige Ausscheidung; mit verdünntem Eisenchlorid Opalescenz (mit gewöhnlichem $Fe_2 Cl_6$ nichts); mit Ferrocyankalium und Essigsäure schwache Opalescenz; mit Bleizucker dicke Trübung; mit Gerbsäure starke Opalescenz; mit Millon's Reagens zweifelhafte Reaction.

Zweite Fällung: Mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; mit Natriumsulfat und Essigsäure starke Fällung; mit Chlornatrium und Essigsäure Trübung; mit Millon rothe Flocken; mit Gerbsäure und Bleizucker schwache Opalescenz.

Dritte Fällung: Mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; mit Natriumsulfat sofort beim Erhitzen starke Trübung, die auf Zusatz von Essigsäure bleibt; mit Eisenchlorid dicke, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Trübung; mit Ferrocyankalium und Essigsäure sofort entschiedene Trübung, später Niederschlag; mit Millon sofort rothe Flocken; mit Gerbsäure und Bleizucker dicke Niederschläge.

III.

Gekochte und filtrirte Würze aus Gec'men-Malz wurde mit Alkohol von 92 pCt. gefällt und die Fällung wiederholt wie oben behandelt. Die wässrige Lösung der Proteïne verhielt sich in folgender Weise. Im Polariskop $\alpha =$ Null; mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts, mit viel Kupfersalz blau; mit Natriumsulfat und Essigsäure beim Kochen voluminöse Fällung; mit Ferrocyankalium und Essigsäure nichts; mit Eisenchlorid schwache Opalescenz; mit Millon roth; mit Bleizucker Opalescenz; mit Bleiessig, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydulnitrat Trübung und Ausscheidung feiner Flocken.

Aus obigen Daten lässt sich die Annahme ableiten, dass die Proteïne der Würze aus 2 Individuen bestehen: 1) aus Malzpepton, das sich von gewöhnlichem Pepton durch die Fällbarkeit mit Natriumsulfat und Essigsäure, durch optische Inactivität und durch Indifferenz gegen die Biuretreaction unterscheidet und 2) aus Malzparapepton, das sich vom gewöhnlichen Parapepton durch Fällbarkeit mit Alkohol und durch optische Inactivität unterscheidet.

IV.

300 Cc. Bier wurden mit 150 gr. Ammonsulfat stark geschüttelt und nach dem Absetzen filtrirt.

Das Filtrat gab mit Natriumsulfat und Essigsäure einen voluminösen Niederschlag, ebenso mit Gerbsäure; mit Natronlauge und Kupfersulfat, sowie mit Eisenchlorid natürlich keine Reaction.

Der Niederschlag wurde zunächst mit Alkohol digerirt und dann filtrirt. Dieses Filtrat gab mit Natronlauge und Calciumsulfat nichts; mit Eisenchlorid starke, weisse Trübung; mit Millon rothen Niederschlag, mit Gerbsäure starken Niederschlag.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in Wasser gelöst und gab mit Natronlauge und Calciumsulfat einen unbestimmbar röthlichen Ton; mit Eisenchlorid und Gerbsäure dicke Niederschläge; mit Millon starke Reaction.

Es scheinen daher im Bier ebenfalls Malzpepton und Malzparapepton anwesend zu sein.

V.

Es wurde nunmehr die Einwirkung verschiedener Pepsinsorten auf mehrere Proteïne untersucht, um den Charakter der hieraus resultirenden Verdauungsprodukte festzustellen.

A. Eiweiss wurde mit Pepsin (aus der Storchapotheke) und zweiprocentiger Salzsäure 4—6 Stunden im Wasserbade bei 30—40° R. digerirt. Das Filtrat gab mit Natronlauge und Kupfersulfat rosenrothe Färbung, die bei Zusatz von mehr Sulfat rothviolett und dann blauviolett wurde; mit Eisenchlorid nach der Neutralisation nichts; mit Gerbsäure Niederschlag; mit Millon's Reagenz nach der Neutralisation rothe Flocken; mit Bleiessig starken Niederschlag; mit Bleizucker beim Einfall Niederschlag, der gleich darauf verschwindet; mit Natriumsulfat und Essigsäure starken Niederschlag; mit Ferrocyankalium und Essigsäure schwache Trübung; mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols starke, wieder verschwindende Trübung; mit Alkohol und Aether dicke, anhaltende Trübung von suspendirtem Niederschlag, der sich allmälig absetzt.

B. Mit demselben Pepsin und Salsäure wurden durch Ammonsulfat aus Würze gefällte Proteïne 2—3 Stunden behandelt. Das Filtrat gab mit Natronlauge und Kupfersulfat röthlich-rothviolett, mit mehr Sulfat violett.

C. Dieselben Proteïne wurden mit Ueberschuss von Pepsin (+ H Cl) 4 Stunden bei 30—40° R. behandelt. Das Filtrat gab am andern Tage schön rosa ohne Violett. Mit Millon's Reagenz nach Neutralisation nichts; mit Ferrocyankalium und Essigsäure nichts; mit Natriumsulfat und Essigsäure sofort dicke Trübung.

Die Resultate dieser Versuchsreihe scheinen der Annahme günstig zu sein, dass durch die Einwirkung von Pepsin auf die verschiedenen Proteïne 1) Pepton und Parapepton gebildet wird, 2) dass die Biuratreaction für Peptone charakteristisch ist und 3) dass auch die Peptone aus dem Pflanzenreiche die Biuratreaction geben und nur durch die Natriumsulfatreaction vielleicht differiren. Diese Auffassung wurde zunächst bestärkt durch eine andere Probe mit Pepsin aus Schnitzer's Etablissement.

D. Eiweiss wurde mit Pepsin (Schnitzer) und Salzsäure bei 30—40° R. nur eine Stunde digerirt. Das Filtrat gab mit Natronlauge und Kupfersulfat rothviolett, mit mehr Sulfat blauviolett; mit Eisenchlorid nach Neutralisation nichts; mit Millon's Reagenz schön roth; mit absolutem Alkohol flockigen Niederschlag = *a*. Er wurde abfiltrirt. Das Filtrat mit Ammon theilweise neutralisirt: flockiger Niederschlag = *b*; er wurde filtrirt und das Filtrat nochmals mit Ammon gefällt; der Niederschlag = *c* abfiltrirt.

Mit Natronlauge und Kupfersulfat gab nun:

a = violett; mit Ferrocyankalium und Essigsäure Flocken,
b = violett; bei Ueberschuss blauviolett,
c = blau.

Das Filtrat von *c* gab wieder violett.

Es scheint sonach durch die kurze Digestion hauptsächlich nur Parapepsin gebildet zu werden.

E. Um das Verhalten von Syntonin zu dem neuen Reagenz festzustellen, wurde Eiweiss in concentrirte Salzsäure eingetragen und zugedeckt. Nach 3—4 Stunden war Alles gelöst. Man goss die Masse in kaltes Wasser; der voluminöse Niederschlag, in viel Wasser gelöst, gab mit Natronlauge und Kupfersulfat schön blauviolett.

F. Kalter Malzauszug gab mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; neue Würze gab mit Natronlauge und Kupfersulfat grün; Eiweiss allein gab mit Natronlauge und Kupfersulfat blauviolett; Eiweiss mit Malzauszug und Salzsäure digerirt gab mit Natronlauge und Kupfersulfat röthlich bis rothviolett; (Schnitzer's) Pepsin mit Salzsäure allein digerirt gab mit Natronlauge und Kupfersulfat rosa-rothviolett-lila; Pepsin aus der Perusaapotheke, mit Aylum gemischt, gab mit oder ohne Salzsäure mit Natronlauge und Kupfersulfat rothviolett-blauviolett; wurde Fleisch mit diesem Pepsin und Salzsäure digerirt, so gab das Filtrat mit Natronlauge und Kupfersulfat rosa.

G. Wurde Rindfleisch mit Wasser und Salzsäure einen Tag ausgelaugt, so gab das Filtrat mit concentrirter Salzsäure einen Niederschlag, der sich wieder löst; mit mehr Salzsäure einen sich nicht mehr lösenden Niederschlag; mit Ammon eine im Ueberschuss lösliche Trübung; mit Natronlauge und Kupfersulfat violett, aber mehr röthlich als bei dem Syntonin aus Eiweiss, bei Zusatz von mehr Sulfat wird dies Violett lila, wie bei Einwirkung von Salzsäure auf Pepsin allein.

Aus den beiden letzten Versuchsreihen scheint hervorzugehen, dass die neue Pepsinreaction vielleicht bloss den Einwirkungen der Salzsäure auf Pepsin zuzuschreiben ist, und dass sich die Pepsine von verschiedenem Herkommen wohl mit Rücksicht auf Darstellung, Alter und Temperatur des Aufbewahrungsortes, Feuchtigkeit etc. verschieden verhalten.

H. Zur Vervollständigung des Untersuchungsmaterials wurden nun auch noch die Produkte der Ostermaier'schen Apotheke probirt. Man bekommt hier *a)* reines Pepsin und *b)* Pepsinwein.

a) Das Pepsin mit 0,2 procentiger Salzsäure digerirt, gab mit Natronlauge und Kupfersulfat rothviolett-lila-blauviolett; Fibrin aus Schweinsblut gab mit Natronlauge und Kupfersulfat ebenfalls rothviolett-lila-blauviolett; Eiweiss damit digerirt, gab mit Natronlauge und Kupfersulfat auch rothviolett-lila-blauviolett.

b) Pepsinwein gab sowohl allein mit Salzsäure, als auch mit Blutfibrin oder Eiweiss und dem Biuretreagens immer nur grünliche Färbung, bei Ueberschuss blau.

VI.

Geschrotenes Gec'menmalz wurde mit Alkohol übergossen, nach 24 Stunden decantirt, getrocknet, mit Glycerin extrahirt und colirt. Die Flüssigkeit wurde nun in eine Mischung von 1 Theil 92 procentigem Alkohol und ½ Theil Aether gegossen und nach dem Absetzen decantirt und getrocknet. Man erhielt so ein weisses Pulver, das weder mit Schwefelsäure gekocht, noch mit Kleister digerirt, die Fehling'sche Lösung reducirt und auch mit Millon's Reagenz keine Reaction giebt. Dieses nach Angabe Gorup's dargestellte, peptonisirende Ferment verhielt sich wie folgt. Mit Salzsäure digerirt gibt das Filtrat mit dem Biuretreagenz bläulich-blau; mit Blutfibrin mit oder ohne Salzsäure 6—8 Stunden bei 30—40° R. digerirt, giebt es mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; mit Eiweiss und Salzsäure rothviolett.

Ich bin daher der Meinung, dass die Proteïne der Würze und des Bieres aus speciellen Peptonen und Parapeptonen bestehen, dass die neue Peptonreaction auf diese keine Anwendung findet, und dass die Reaction selbst von zweifelhafter Qualität ist.

München, 22. März 1877.

---

157. A. Michaelis: Ueber aromatische Arsenverbindungen.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

Dritte Mittheilung.

(Eingegangen am 29. März.)

Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5AsCl_4$.

Diese Verbindung entsteht, wie ich schon früher[1]) angegeben, durch directe Addition von Chlor zu Phenylarsenchlorür. Man erhält sie alsdann als dicke Flüssigkeit. Ich habe jetzt gefunden, dass diese bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 0° schnell zu breiten gelben Nadeln erstarrt, die erst bei 45° wieder schmelzen, einmal geschmolzen aber sehr lange flüssig bleiben. Das Phenylarsentetrachlorid ist also bei gewöhnlicher Temperatur fest.

An feuchter Luft zersetzt es sich sehr schnell, indem zuerst Phenylarsenoxychlorid $C_6H_5AsOCl_2$, dann Monophenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$ entstehen. In dieser Beziehung verhält sich das Phenylarsentetrachlorid ganz wie das Phosphenyltetrachlorid. Gegen organische Säuren dagegen verhält es sich anders. Phosphenyltetrachlorid führt diese wie Phosphorpentachlorid in Chloride über, indem OH gegen Cl ausgetauscht wird. Phenylarsentetrachlorid dagegen wirkt chlorirend, es wird H durch Chlor ersetzt. So entsteht durch Einwirkung von Phenylarsentetrachlorid auf Essigsäure keine Spur

[1]) Diese Berichte IX, 1566.

Chloracetyl, sondern Monochloressigsäure und Phenylarsenchlorür. Die Einwirkung erfolgt erst beim Erwärmen, in der Kälte ist das Tetrachlorid anscheinend unverändert in Eisessig löslich. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5AsCl_4 + C_2H_4O_2 = C_6H_5AsCl_2 + C_2H_3ClO_2 + HCl.$$

Auf Schwefligsäureanhydrid wirkt Phenylarsentetrachlorid nicht ein, während Phosphenyltetrachlorid dasselbe in Thionylchlorür überführt.

Beim Erhitzen des Phenylarsentetrachlorids im offenen Rohr tritt Dissociation ein, es entweicht Chlor und es hinterbleibt Phenylarsenchlorür. Leitet man trockene Kohlensäure durch das erwärmte Chlorid, so gelingt es diese Spaltung zu einer fast quantitativen zu machen. Beim Erhitzen des Tetrachlorids im zugeschmolzenen Rohr auf 150° spaltet es sich glatt in Arsenchlorür und Monochlorbenzol:

$$C_6H_5AsCl_4 = C_6H_5Cl + AsCl_3.$$

Ein dem Phosphenylchlorobromid $C_6H_5PCl_2Br_2$ entsprechendes Phenylarsenchlorobromid lässt sich nicht erhalten. Lässt man Brom zu Phenylarsenchlorür hinzutropfen, so mischen sich einfach beide Flüssigkeiten, ohne bemerkbare Reaction. Erst als mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Chlorür hinzugefügt war, erwärmte sich das Ganze, aber unter beträchtlicher Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Nach beendigter Reaction wurde alles in Wasser gegossen. Es schied sich eine weisse Krystallmasse aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als Paradibrombenzol (Schmp. 89°) ergab und in wässriger Lösung war Arsensäure, Bromwasserstoffsäure und Chlorwassertoffsäure. Danach erfolgt die Einwirkung gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5AsCl_2 + Br_4 = C_6H_4Br_2 + AsCl_2Br + BrH.$$ [1])

Kammerer[2]) und ich haben früher gezeigt, dass das Phosphenylchlorobromid eine ganz entsprechende Zersetzung, aber erst bei 150°, erleidet. Das Arsen wird also bei weitem leichter vom Benzol abgespalten als der Phosphor.

Phenylarsenoxyd C_6H_5AsO.

Diese Verbindung wird durch Einwirkung einer Lösung von kohlensaurem Natrium auf Phenylarsenchlorür erhalten, also gerade so wie Baeyer das Kakodyloxyd aus Kakodylchlorid erhielt. Man übergiesst das Phenylarsenchlorür mit Wasser (von welchem es nicht verändert wird), erwärmt und trägt kohlensaures Natrium in kleinen Portionen so lange ein, bis kein Brausen mehr erfolgt. Nach dem Erkalten giesst man die wässrige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen festen Kuchen ab, löst diesen in heissem Alkohol, filtrirt und lässt über

---

[1]) Statt $AsCl_2Br$ kann auch $AsCl_3$ und $AsBr_3$ gebildet sein, indem

$$3AsCl_2Br = 2AsCl_3 + AsBr_3.$$

[2]) Diese Ber. VIII, 1307.

Schwefelsäure verdunsten. Es scheidet sich dann das Oxyd in krystallinischen Krusten aus. Ein so grosses Krystallisationsvermögen wie die Monophenylarsinsäure oder wie das Kakodyloxyd zeigt es nicht.

Das Phenylarsenoxyd hat bei gewöhnlicher Temperatur einen charakteristischen, an Anis erinnernden Geruch, beim Erwärmen dagegen wirkt es stark reizend, die Schleimhäute der Nase insbesondere heftig afficirend. Es ist etwas mit den Wasserdämpfen flüchtig und deshalb tritt die reizende Wirkung bei der Darstellung des Oxyds besonders auffallend hervor.

In Wasser ist das Oxyd unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in kaltem Benzol. Es schmilzt bei 119 bis 120°. Beim Erwärmen mit Salzsäure bildet sich wieder Phenylarsenchlorür

$$C_6H_5AsO + 2HCl = C_6H_5AsCl_2 + H_2O.$$

Aus diesem Grunde wird das Chlorür nicht von Wasser verändert, denn es könnte ja auf diese Weise nur Oxyd und Salzsäure entstehen, die wieder auf einander einwirken würden. Leitet man durch erhitztes Chlorür feuchte Kohlensäure, so wird die entstandene Salzsäure stetig mit fortgenommen und es bildet sich, wiewohl nur langsam, Phenylarsenoxyd.

Das Phenylarsenoxyd ist in wässrigem Ammoniak kaum, leicht in Natronlauge löslich. Es entsteht dann dieselbe Verbindung, die sich durch Einwirkung von Natronlauge auf Phenylarsenchlorür bildet, wahrscheinlich $C_6H_5AsO_2Na_2$. Durch Zusatz der entsprechenden Menge verdünnter Säure wird das Oxyd wieder gefällt.

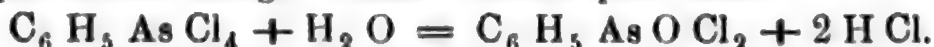
Erhitzt man das Oxyd über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt es sich, ohne aber dabei zu verkohlen. Es entsteht eine dicke, allmählig krystallinisch erstarrende, hoch siedende Flüssigkeit und ein weisses Sublimat. Beide lassen sich leicht durch Alkohol trennen, in dem das letztere unlöslich ist. Das Sublimat ergab sich als arsenige Säure Danach sind die Krystalle wahrscheinlich Triphenylarsin, das nach der Gleichung

$$3C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3$$

entstanden sein kann.

Phenylarsenoxychlorid $C_6H_5AsOCl_2$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man zu Phenylarsentetrachlorid die entsprechende Menge Wasser hinzutropfen lässt:



$$C_6H_5AsCl_4 + H_2O = C_6H_5AsOCl_2 + 2HCl.$$

Da das Oxychlorid aber nicht unzersetzt flüchtig ist, so ist es so schwer rein zu erhalten. Sehr leicht und vollkommen rein erhält man es dagegen durch Einwirkung von Chlor auf Phenylarsenoxyd. Das Oxyd addirt das Chlor unter starker Erwärmung fast ebenso leicht als das Chlorür. 4.4 gr. Phenylarsenoxyd nahmen 1.8 gr. Chlor auf,

während sich der Formel $C_6H_5AsOCl_2$ entsprechend 1.848 gr. berechnen. Die Addition verläuft also vollkommen quantitativ. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	29.58	29.70.

Das Phenylarsenoxychlorid ist eine weisse, krystallinische Substanz, die an der Luft schwach raucht und dabei allmälig in Phenylarsinsäure übergeht. In Wasser ist es leicht, ohne bemerkbare Wärmeentwickelung löslich. Aus der Lösung krystallisirt beim Stehen Phenylarsinsäure. Es schmilzt gegen 100°. Im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt, spaltet es sich in Monochlorbenzol und Arsenoxychlorür:

$$C_6H_5AsOCl_2 = C_6H_5Cl + AsOCl.$$

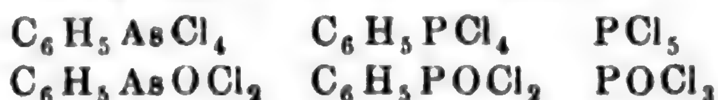
Das Phenylarsenchlorür nimmt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei seinem Siedepunkte Sauerstoff auf.

Brom wirkt auf Phenylarsenoxyd sehr heftig unter bedeutender Wärmeentwicklung ein. Es entsteht dabei Phenylarsenoxybromid, gleichzeitig bildet sich aber auch Brombenzol, indem Arsen vom Phenylrest abgespalten wird. Auch durch Abkühlung mit Eis und Kochsalze lässt sich die letztere Reaction nicht ganz vermeiden. Die Einwirkung erfolgt also gemäss den Gleichungen:

$$C_6H_5AsO + Br_2 = C_6H_5AsOBr_2$$

$$C_6H_5AsO + Br_2 = C_6H_5Br + AsOBr.$$

Aus der Existenz der beschriebenen Verbindungen geht hervor, dass das Arsenchlorür, welches als solches weder ein Pentachlorid, noch ein Oxytrichlorid zu bilden vermag, sich, sobald an Stelle eines Atoms Chlor Phenyl getreten ist, den Chloriden des Phosphors und Antimons ganz analog zeigt. Die Verbindungen:



$$C_6H_5AsCl_4 \quad C_6H_5PCl_4 \quad PCl_5$$
$$C_6H_5AsOCl_2 \quad C_6H_5POCl_2 \quad POCl_3$$

entsprechen sich vollständig. Durch seine chlorirende Eigenschaft nähert sich aber das Phenylarsentetrachlorid mehr dem Antimonpentachlorid als dem Phosphorpentachlorid.

Phenylarsenbromür $C_6H_5AsBr_2$

entsteht durch Erwärmen des Phenylarsenoxyds mit concentrirter Bromwassersoffsäure:

$$C_6H_5AsO + 2BrH = C_6H_5AsBr_2 + H_2O.$$

Es bildet eine farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei 285° nicht ganz völlig unzersetzt siedet. Von Wasser wird sie nicht verändert. Eine Brombestimmung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Br	51.16	51.28.

Das spec. Gew. bei 15° ist 2.0983. Brom (1 Mol.) wirkt auf Phenylarsenbromür (1 Mol.) sogleich unter Zischen und Wärmeentwickelung ein, es bildet sich aber kein Phenylarsentetrabromid, sondern Arsenbromid und Monobrombenzol:

$$C_6H_5AsBr_2 + Br_2 = C_6H_5Br + AsBr_3.$$

Diäthylphenylarsin $C_6H_5As(C_2H_5)_2$.

Lässt man mit Benzol oder Aether verdünntes Phenylarsenchlorür zu Zinkäthyl hinzutropfen, so tritt sogleich unter Erwärmung und Zischen Reaction ein. Nach Abdestilliren des Aethers im Wasserbade hinterbleibt ein farbloser, dicker Syrup, aus dem durch Kalilauge das Arsin abgeschieden wird. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und darauffolgender Destillation bildet es eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmen, aber nur schwachem Geruch. Siedepunkt 240°. Von concentrirter Salzsäure wird das Diäthylphenylarsin nicht gelöst, Chlor wird begierig absorbirt indem schön krystallisirendes Diäthylphenylarsinchlorid $C_6H_5As(C_2H_5)_2Cl_2$ entsteht. Jodäthyl verbindet sich in der Kälte nicht mit dem Arsin, wohl aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Das Triäthylphenylarsoniumjodid $C_6H_5As(C_2H_5)_3J$ ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in derben Nadeln. Die ausführliche Beschreibung dieser Verbindungen wird an einer andern Stelle erfolgen.

Monophenylarsinsäureanhydrid $C_6H_5AsO_2$ (Nitrobenzol der Arsenreihe).

Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen der Monophenylarsinsäure auf 140°:

$$C_6H_5AsO(OH)_2 = C_6H_5AsO_2 + H_2O.$$

2.4234 Gr. Monophenylarsinsäure verloren nach 2 stündigem Erhitzen auf 140°, 0.2204 Gr. während obige Gleichung 0.2158 Gr. verlangt. Eine Verbrennung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	39.13	39.13
H	2.97	2.71.

Das Monophenylarsinsäureanhydrid $C_6H_5AsO_2$ ist ein weisses amorphes Pulver, das beim Erhitzen sich ohne vorher zu schmelzen unter Kohleabscheidung zersetzt. Es nimmt an der Luft kein Wasser auf, wohl aber wenn es in Wasser gelöst wird. Es krystallisirt dann Monophenylarsinsäure aus.

Diese Verbingung entspricht in der Arsenreihe dem Nitrobenzol und scheint sich auch wie dieses durch nascirenden Wasserstoff reduciren zu lassen. Wenigstens hört, wenn man eine Lösung des Anhy-

drids oder auch der Säure zu Zink und Salzsäure hinzubringt, die Wasserstoffentwickelung sofort auf, und man bemerkt den unangenehmen Geruch eines Arsins. Mit dem weiteren Studium dieser Reduction bin ich noch beschäftigt.

Carlsruhe, 26 März 1877.

---

158. A. Michaelis: Ueber Diphenylphosphorchlorür und Derivate.

Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.

(Eingegangen am 29. März.)

Ich habe schon früher in Gemeinschaft mit Graeff[1]) gezeigt, dass durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid Diphenylphosphorverbindungen entstehen, damals aber nur Diphenylphosphinsäure untersucht. 35 Grm. völlig trocknes Quecksilberdiphenyl wurden mit einem Ueberschuss von Phosphenylchlorid (30 Grm.) am umgekehrten Kühler eine Stunde auf 220—230° erhitzt, dann die dunkle fast ganz feste Masse mit wasserfreiem Benzol ausgezogen, filtrirt und destillirt. Nachdem das Benzol übergegangen, destillirte zuerst unverändertes Phosphenylchlorid über, dann stieg das Thermometer rasch bis 300°. Es destillirte nun eine farblose Flüssigkeit, die sich nach nochmaliger Rectification als

Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2PCl$

erwies. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	16.10	16.07.

Das Diphenylphosphorchlorür ist eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit, die von Wasser nur wenig verändert wird und gegen 300° destillirt. An der Luft bildet sich daraus unter gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit Diphenylphosphinsäure. Die Bildung des Diphenylphosphorchlorürs geht nach der Gleichung: $(C_6H_5)_2Hg + C_6H_5PCl_2 = C_6H_5HgCl + (C_6H_5)_2PCl$ vor sich

Diphenylphosphortrichlorid $(C_6H_5)_2PCl_3$

entsteht leicht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn man zu Diphenylphosphorchlorür Chlor leitet. 4 Grm. des Chlorids nahmen 1.26 Grm. Chlor auf, während sich für die Formel $(C_6H_5)_2PCl_3$ 1.28 Grm. berechnen. Das Trichlorid sieht dem Phosphorpentachlorid oder Phosphenyltetrachlorid sehr ähnlich, wird aber erst von heissem Wasser vollständig zersetzt.

Es entsteht dann

Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2PO.OH$.

Diese Säure ist schon früher von Graeff und mir beschrieben worden. Man erhält sie am einfachsten durch Oxydation des Diphe-

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1304.

nylphosphorchlorürs mit Salpetersäure. Sie ist in heisser concentrirter Salpetersäure leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln aus. In Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Sie zeigt ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen, Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190°. Das schon früher beschriebene Silbersalz ergab bei der Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	33.77	33.21.

Carlsruhe, 26. März 1877.

---

159. A. Broglie: Ueber das Verhalten von Phosphenylchlorid bei höherer Temperatur.

Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.

Erhitzt man Phosphenylchlorid im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 280°, so spaltet es sich in Phosphorchlorür und Diphenylphosphorchlorür:

$$2\,C_6H_5PCl_2 = PCl_3 + (C_6H_5)_2PCl.$$

Das so erhaltene Diphenylphosphorchlorür ergab bei der Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	16.10	16.40

und eine Verbrennung der daraus erhaltenen Diphenylphosphinsäure:

	Berechnet.	Gefunden.
C	66.0	65.6
H	5.05	5.2.

Ich will hierbei bemerken, dass Phosphenylchlorid, das von seiner Darstellung her freien Phosphor enthält, am besten durch Erhitzen auf 180—200° von diesem befreit wird. Derselbe wird dann amorph und scheidet sich ab, so dass das Phosphenylchlorid bei der Destillation vollkommen rein und farblos erhalten wird. Auf jede andere Weise ist es sehr schwer den Phosphor zu entfernen. Ob und wieviel freier Phosphor in dem Phosphenylchlorid enthalten, hängt davon ab, bei welcher Temperatur es dargestellt wurde. Es scheint dass je höher die Temperatur war, desto mehr freier Phosphor auch darin enthalten ist.

Carlsruhe, 26. März 1877.

---

160. E. Erlenmeyer: Ueber die Constitution des Radicals C_3H_5 in dem Eugenol und Anethol.

(Eingegangen am 29. März.)

Im Jahre 1866 hatte ich die Ansicht ausgesprochen, das in den genannten Oelen enthaltene Radical C_3H_5 sei Methyl-Vinyl

$$CH_3 - CH = CH.$$

Ich war zu dieser Ansicht geführt worden: 1) durch die Beobachtung resp. Bestätigung der Thatsache, dass sowohl reines Eugenol, als auch reines Anethol bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure liefert, 2) durch die Voraussetzung, dass bei einer solchen Oxydation die Essigsäure nur aus der Gruppe $CH_3 \cdots C$ hervorgehen kann [1]).

Jene Thatsache ist durch neuere Erfahrungen nicht alterirt worden, auch die unter 2) angeführte Voraussetzung hat sich als richtig bewährt, nur darf man nicht mehr die Präexistenz der Gruppe $CH_3 \cdots C$ in dem zu oxydirenden Körper als nothwendige Bedingung für die Bildung der Essigsäure verlangen, da, wie ich gefunden habe [2]), diese Gruppe in Körpern, welche sie sicher nicht enthalten in dem Chromsäuregemisch durch die Einwirkung von Wasserbestandtheilen entstehen kann, ehe die eigentliche Oxydation beginnt.

In dem Augenblick, wo ich die Beobachtung gemacht hatte, dass Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure bei der Behandlung mit Chromsäuregemisch Essigsäure liefern, kam mir der Gedanke, die bei der Oxydation des Eugenols auftretende Essigsäure sei vielleicht in analoger Weise wie bei den genannten aromatischen Oxysäuren aus dem Benzolkern und nicht, wie ich angenommen hatte, aus dem Radical C_3H_5 hervorgegangen. Ich fand denn auch, als ich Methyleugenol mit Chromsäuregemisch behandelte, dass eine im Verhältniss zur gebildeten Dimethoxybenzoësäure kaum nennenswerthe Menge Essigsäure entsteht, welche gewiss nur von dem Theil des Methyleugenols herrührt, dessen Benzolkern zerstört worden ist.

Dass ich hiernach die Möglichkeit, das Radical C_3H_5 im Eugenol sei Allyl nicht mehr, wie ich es früher gethan, abweisen konnte, war mir klar. Ja ich musste mir gestehen, dass die Begründung der Ansicht, es sei Methyl-Vinyl durch die nur qualitativ nachgewiesene gleichzeitige Bildung von Essigsäure und Aethmethoxybenzoësäure bei der Oxydation von Aethyleugenol auf schwachen Füssen stehe, denn die Essigsäure konnte hier nicht nur aus den Bruchstücken des gesprengten Benzolkerns, sondern auch aus dem Aethyl, das bei dieser Gelegenheit aus seiner Phenetolstellung befreit worden war, entstanden

---

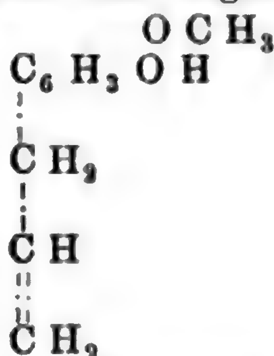
[1]) Tiemann und Nagai haben (diese Berichte X, 212) als Beweis gegen die Richtigkeit dieser Voraussetzung angeführt, dass bei der Oxydation der Acrylsäure Essigsäure gebildet werde. Ich kann diese Art der Essigsäurebildung nicht zugeben, da sie sich nach Versuchen von Linnemann, d. Ber. VI, 1528—30, weder durch Chromsäure noch durch Silberoxyd, noch durch Salpetersäure bewerkstelligen lässt. Freilich wohl giebt derselbe Forscher a. a. O. 1531 an, dass durch Schmelzen von acrylsaurem Natron mit Kalihydrat ebenfalls keine Essigsäure (und Ameisensäure) erzeugt werde. Das ist aber nach Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Fischer angestellt habe, nicht richtig, denn wir erhielten beim Verschmelzen von acrylsaurem Natron mit Kalihydrat, das ohne Verkohlung des ersteren von Statten geht, sowohl Essigsäure als Ameisensäure.

[2]) Diese Berichte IX, 278.

sein, da immer nur ein Theil des Aethyleugenols in Aethmethoxybenzoësäure übergeführt wird, während ein anderer tiefer gehende Zersetzung erleidet.

Da ich die angeführten Versuche mit dem Methyleugenol schon vor längerer Zeit angestellt hatte, so war ich auch gar nicht überrascht durch die höchst interessanten Resultate, welche Tiemann und Nagai (diese Berichte X, 202) bei der Oxydation von Aceteugenol mit Kaliumpermanganat erhalten haben. Die Bildung der Acetalphahomovanillinsäure bei diesem Process lässt sich kaum anders, als mit der Annahme erklären, dass das Radical C_3H_5 im Eugenol die Constitution des Allyls besitzt[1]).

Ich habe die Erklärung, dass ich nicht mehr an meiner früheren Ansicht festhalte, sondern jetzt dem Eugenol die Constitution

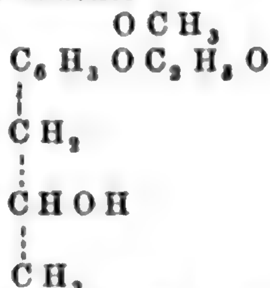


zuerkenne, nicht gleich nach dem Erscheinen der oben citirten Abhandlung von Tiemann und Nagai abgegeben, weil ich einige Versuche über die Wirkung des Jodwasserstoffs auf Zimmtalkohol, mit denen ich gerade beschäftigt war, erst vollenden wollte, um zugleich eine frühere Schuld an Herrn Tiemann abtragen zu können.

Ich hatte, d. Ber. IX, 273, die Aeusserung gethan, dass mir die Abhandlungen von Tiemann und seinen Mitarbeitern über das Spaltungsprodukt des Coniferins etc. in vieler Beziehung schwer oder gar nicht verständlich gewesen seien. Ich unterliess es damals, die betreffenden mir dunklen Punkte näher zu bezeichnen weil ich dachte,

---

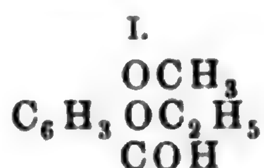
[1]) Wollte man die Annahme, es sei Methyl-Vinyl, festhalten, so müsste man als möglich voraussetzen, dass durch Anlagerung der Wasserbestandtheile an dieses Radical zunächst der secundäre Alkohol



dann aus diesem weiter durch Oxydation Keton und zuletzt die Acetalphahomovanillinsäure gebildet würde. Die hierbei anzunehmende Abspaltung von CH_3 und Substitution desselben durch OH halte ich aber (obwohl bis jetzt kein Keton der Oxydation unterworfen wurde, in welchem sich zwischen der aromatischen Hauptkette und dem CO noch CH_2 befindet) nach den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten der Ketone bei der Oxydation für sehr unwahrscheinlich.

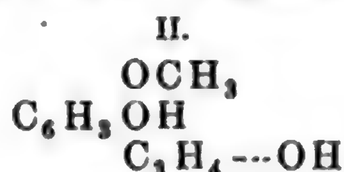
Herr Tiemann würde dieselben vielleicht selbst noch aufklären, zumal da ich ihm zu gleicher Zeit, für einen Theil wenigstens, in meiner Notiz „über die wahrscheinliche Rückbildung von Aldehyd aus Benzolabkömmlingen" einen Fingerzeig gegeben hatte. Andererseits wollte ich selbst zum Zwecke der Aufklärung einige Versuche ausführen, zu denen ich mir erst das Material verschaffen musste. Deshalb komme ich erst heute zur Erfüllung des von Hrn. Tiemann in diesen Ber. IX, 410 ausgesprochenen Wunsches, die mir unverständlichen Punkte seiner Arbeit näher zu bezeichnen.

Tiemann und Haarmann[1]) beobachteten bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf das Spaltungsprodukt des Coniferins die Bildung von Aethylaldehyd und Essigsäure[2]) neben Vanillin. Das war mir schwer verständlich, auch selbst dann, wenn ich, wie die Verfasser es a. a. O. 622 thaten, die Constitution



für die in der That richtige des Spaltungsproduktes gehalten hätte. Da nämlich der Aldehyd gleich Anfangs auftrat, so musste man die Annahme machen, dass das Phenetol eher angegriffen worden sei, als das Aldehydradical CO . H.[3])

Später nachdem ermittelt war, dass die richtige Constitution des Spaltungsprodukts in der That die folgende ist[4])

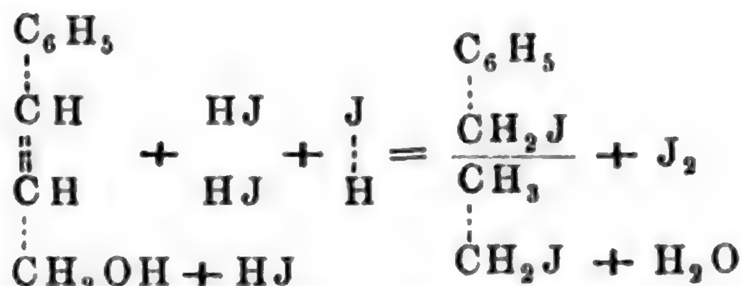


war mir die Bildung von Aethylaldehyd und Essigsäure durch Chromsäuregemisch noch schwerer verständlich. Und ich kann sie auch jetzt nur dann verstehen, wenn ich die Annahme machen darf, dass nicht die ganze Menge des in Reaction gesetzten Coniferylalkohols Vanillin lieferte, sondern ein Theil desselben weiter zersetzt wurde, so dass dessen Benzolkette das Material zur Bildung des Aethylaldehyds und der Essigsäure kann hergegeben haben.

Leicht verständlich war mir dagegen das Auftreten von Aethyljodür neben Methyljodür bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Spaltungsprodukt des Coniferins, so lange die oben mit I. bezeichnete Constitutionsformel für die richtige gehalten wurde. Nachdem aber die mit II. bezeichnete als richtige erkannt worden, war

[1]) Diese Berichte VII, 614.
[2]) Diese Berichte IX, 410.
[3]) Vergl. Liebig's Ann. 179, 388.
[4]) Diese Ber. VIII, 1133.

mir die Bildung von Aethyljodür sehr schwer verständlich. Ganz unverständlich aber ist mir noch heute, dass Tiemann nach gewonnener besserer Erkenntniss den Versuch mit Jodwasserstoff nicht wiederholt hat, um das Entstehen von Aethyljodür unter so ungewöhnlichen Verhältnissen zu bestätigen, sondern statt dessen[1]) sich und die Gesellschaft einfach mit den Worten beruhigt: „das bei Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Verbindung“ (NB. Coniferylalkohol, nicht Aethylvanillin) „gebildete Jodäthyl kann nur durch Sprengung dieser Seitenkette (C_3H_4OH) entstanden sein.“ Dass das Aethyljodür durch Sprengung der Seitenkette des Coniferylalkohols entstanden ist, dünkt mir nicht besonders wahrscheinlich, nachdem ich mich mehrfach vergeblich bemüht habe, aus Zimmtalkohol, der die gleiche — sprengbare — Seitenkette wie der Coniferylalkohol enthält, mit Jodwasserstoff Aethyljodür zu erzeugen. Es wäre ja allenfalls möglich gewesen, dass dieses in folgender Weise daraus hervorginge:



Man müsste gerade die Annahme machen, dass sich entweder die Seitenkette des Coniferylalkohols unter dem Einfluss der beiden noch vorhandenen, sauerstoffhaltigen Seitenketten gegen Jodwasserstoff anders verhält, wie die einzige Seitenkette des Zimmtalkohols, was ich nicht für unmöglich halte oder, dass ein Theil des Coniferylalkohols durch die gemeinschaftliche Wirkung von Wasserbestandtheilen und Jodwasserstoff in seiner noch Sauerstoffradicale enthaltenden Hauptkette gesprengt und so Aethyljodür gebildet werden könnte.

Hieran anschliessend sei noch einer weiteren, mir schwer verständlichen Angabe von Tiemann und Haarmann gedacht. Diese Ber. VII, 622 ist erwähnt, dass durch Jodwasserstoff aus dem Spaltungsprodukt — damals war es nach Aethylvanillin — auch Protocatechusäure (und Brenzcatechin) entstehe. Um diese Säure durch Jodwasserstoff aus Coniferylalkohol hervorgehen zu machen, müsste man seine Zuflucht zu freiem Jod nehmen, (das sich wohl bilden kann, indem sich H_2 aus $(JH)_2$ an $CH = CH$ anlagert) und müsste zugeben, dass Jod und Wasser im Stande sind, von $CH_2 - CH_2 - CH_2OH$ oder noch unverändertem $CH = CH - CH_2OH$ zwei Kohlenstoffatome mit ihrem Anhang fortzuschaffen und den Rest (CH_2 oder CH) zu Carboxyl zu oxydiren. Aus dem Zimmtalkohol

[1]) Diese Ber. VIII, 1133.

hätte sich so Benzoësäure bilden sollen, ich habe solche aber bei meinen betreffenden Versuchen nicht nachweisen können.

Man wird nach dem Gesagten zugeben, dass meine „erste Mittheilung" wie sich Tiemann, d. Ber. IX, 410, ausdrückt, nicht eine rein persönliche, sondern eine rein sachliche gewesen ist. Wenn sich Hr. Tiemann auf eine grosse Zahl von Fachgenossen beruft, von deren Seite er auf keine Unklarheiten in seinen Publicationen aufmerksam gemacht worden sei, so beweist er damit höchstens, dass diese Fachgenossen seine Abhandlungen nicht mit der erforderlichen Aufmerksamkeit gelesen haben, um in der Fülle von interessanten Resultaten die angeführten schwachen Punkte zu erkennen. Dass Hr. Tiemann durch die nochmalige Zusammenfassung[1]) der bis dahin gewonnenen Resultate mir das leichtere Verständniss der mir schwer verständlichen Beobachtungen nicht ermöglicht hat, ist klar; denn zwei von diesen Beobachtungen ignorirt er in seiner Zusammenfassung vollständig und die oben zuerst besprochene erwähnt er so beiläufig, dass man denken könnte, er halte sie noch für ebenso selbstverständlich, wie er und Hr. Haarmann es in der ersten Abhandlung d. Ber. VII, 621 gethan haben.

Ich bin weit entfernt, die Richtigkeit der von Hrn. Tiemann und seinen Mitarbeitern gemachten Beoachtungen zu bezweifeln, wiewohl ich aus eigener Erfahrung weiss, wie leicht man sich verleiten lässt, nicht ganz deutlich sprechende Erscheinungen zu Gunsten einer vorgefassten theoretischen Anschauung zu interpretiren.

In einem solchen Fall handelt man gewiss am meisten in seinem eigenen und im Interesse der Wissenschaft, wenn man die betreffenden Angaben, welche sich an eine frühere theoretische Anschauung vielleicht ungezwungen anpassen liessen mit einer neuen, aber nicht so leicht in Einklang zu bringen sind, durch Wiederholung der früheren resp. durch Anstellung geeigneter neuer Experimente zu verificiren sucht, oder sie ohne Weiteres als Irrthümer eingesteht.

Hätte Hr. Tiemann in dieser Art verfahren, so hätte er sich verschiedene Auseinandersetzungen ersparen können, welche augenscheinlich den Zweck hatten, den Leser möglichst allmählig aus der in der ersten Abhandlung aufgestellten irrthümlichen in die zum Theil durch Einfluss von Aussen veränderte, richtige Anschauungsweise hinüber zu geleiten, von welchen ich aber nicht sagen kann, dass sie zur Erleichterung des Verständnisses beigetragen haben.

Zum Schluss sei es mir gestattet, noch einige Worte über das Radical C_3H_5 im Anethol hinzuzufügen. Ich habe dasselbe bekanntlich früher ebenfalls als Methyl-Vinyl betrachtet und ich habe bis jetzt auch keine genügenden Gründe gefunden, es für etwas Anderes

[1]) Diese Ber. IX, 410.

zu halten. Die verhältnissmässig leichte und reichliche Bildung von Anis- und Aethylaldehyd resp. Anissäure und Essigsäure bei der Behandlung des Anethols mit Chromsäuregemisch sprechen mehr für, als gegen Methyl-Vinyl.

Doch will ich nicht eher das letzte Wort darüber sagen, als bis die Quantitäten der Oxydationsprodukte genauer bestimmt sind oder bis es Tiemann und Nagai gelungen sein wird, die Homoanissäure daraus darzustellen.

---

161. E. Erlenmeyer: Notizen.

(Vorgetragen in der Sitzung der math.-phys. Classe der k. bayr. Akademie der Wissenschaften.)

Eingegangen am 29. März.

1) Das Wasser als Oxydations- und Reductionsmittel.

Im Jahre 1867 habe ich mitgetheilt, dass Gährungsmilchsäure durch Erhitzen mit Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure in Aethylaldehyd und Ameisensäure gespalten wird. Das Hydroxyl des Wassers wirkt hierbei oxydirend auf das Radical $CH_3 - CH . OH$ und der Wasserstoff wirkt reducirend auf das Radical Carboxyl. Die gleiche oxydirende und reducirende Wirkung des Wassers habe ich bisher bei einer ganzen Anzahl von kohlenstoffreicheren sog. α Hydroxysäuren zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Da nun, wie ich mich überzeugt habe, auch die Glycolsäure, das der Milchsäure nächst niedere Glied in der Reihe der Hydroxyfettsäuren sich durch Wasser in analoger Weise wie die höheren Glieder spalten lässt, so wage ich den Schluss zu ziehen, dass auch das niederste Glied der Reihe, die Kohlensäure, einer Spaltung fähig ist in die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, die Ameisensäure, und die Hydroxylverbindung des mit dem Carboxyl vereinigten Radicals. Dieses letztere ist in der Kohlensäure bekanntlich ebenfalls Hydroxyl; die Verbindung von Hydroxyl mit Hydroxyl ist aber nicht anderes als Wasserstoffhyperoxyd, das sich bekanntermassen ähnlich wie die Aldehydhydrate sehr leicht unter Abspaltung von Wasser zersetzt. Das Anhydrid, welches hierbei entsteht, ist aber Sauerstoff.

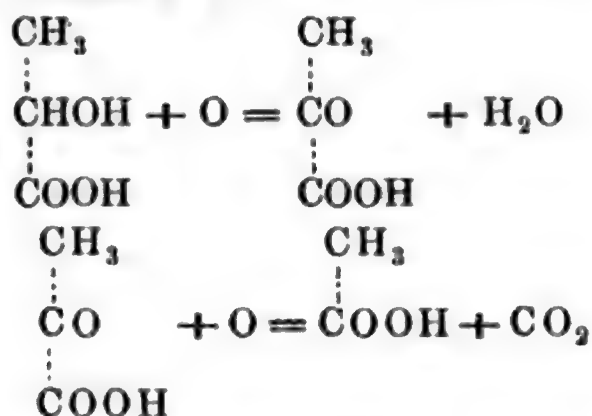
Es dünkt mir sehr wahrscheinlich, dass die angedeutete Spaltung in Ameisensäure und Wasserstoffhyperoxyd, durch Wasser unter dem Einfluss des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen bewirkt, die erste Veränderung ist, welche die Kohlensäure in den Pflanzen erleidet. Wenn man die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds in Sauerstoff und Wasser in Betracht zieht, so lässt sich das Auftreten des freien Sauerstoffs bei dem Lebenprocess der Pflanzen in der angegebenen Weise gewiss am einfachsten erklären. Es ist nicht

undenkbar, dass auch die Ameisensäure durch Wasser unter den Bedingungen, unter welchen sie in den Pflanzen steht, noch weiter in Methylaldehyd und Wasserstoffhyperoxyd gespalten werden kann. Zum Schluss will ich noch daran erinnern, dass ich 1864 in Gemeinschaft mit F. Hoster die Gegenwart von Glycolsäure und Ameisensäure in unreifen Trauben nachgewiesen habe.

2) Oxydation der Hydroxyfettsäuren.

Markownikoff sowie Ley u. Popoff haben die Regel aufgestellt, dass die α Hydroxysäuren durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in eine um 1 Atom Kohlenstoff ärmere Fettsäure und Kohlensäure verwandelt werden.

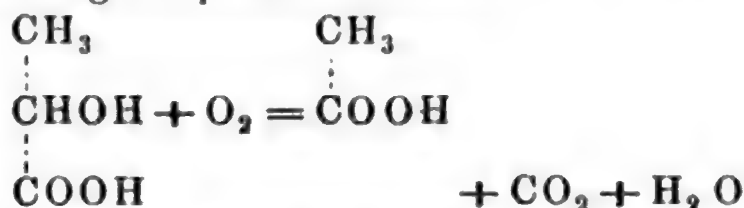
Markownikoff dachte sich, dass das Oxydationsmittel die Hydroxysäure zunächst durch Entziehung der beiden Wasserstoffatome an dem Radical CHOH in einer Ketonsäure überführe und dass diese dann erst durch weitere Oxydation in Kohlensäure und die kohlenstoffärmere Fettsäure zerfalle z. B.



$$CH_3\text{—}CHOH\text{—}COOH + O = CH_3\text{—}CO\text{—}COOH + H_2O$$

$$CH_3\text{—}CO\text{—}COOH + O = CH_3\text{—}COOH + CO_2$$

Ley und Popoff sind der Ansicht, dass die Oxydation direct folgender Gleichung entsprechend verläuft:

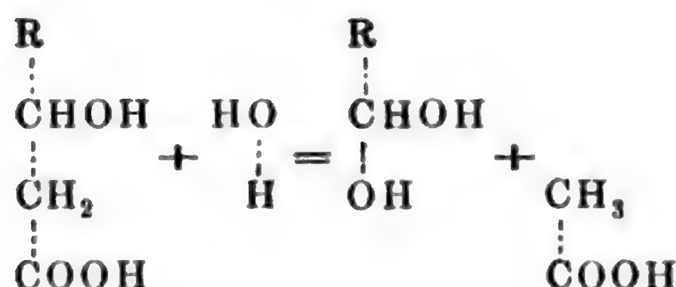


$$CH_3\text{—}CHOH\text{—}COOH + O_2 = CH_3\text{—}COOH + CO_2 + H_2O$$

Ich hielt es für am Wahrscheinlichsten, dass die α Hydroxysäuren durch Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure in einen Aldehyd resp. ein Keton und Ameisensäure gespalten werden und dass erst in zweiter Linie der Aldehyd resp. das Keton in gewöhnlicher Weise zu Fettsäure und die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydirt werde.

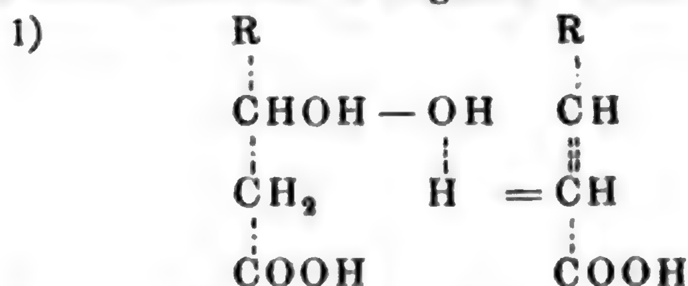
Bei der Oxydation von α Hydroxycapronsäure und α Hydroxycaprylsäure sowie von Diäthylglycolsäure hat sich meine Ansicht bestätigt, wie an einem andern Ort ausführlicher mitgetheilt werden wird.

Die Oxydation von β Hydroxysäuren scheint nach den bisher angestellten Versuchen zum Theil in analoger Weise wie die bei den α Säuren zu verlaufen z. B.

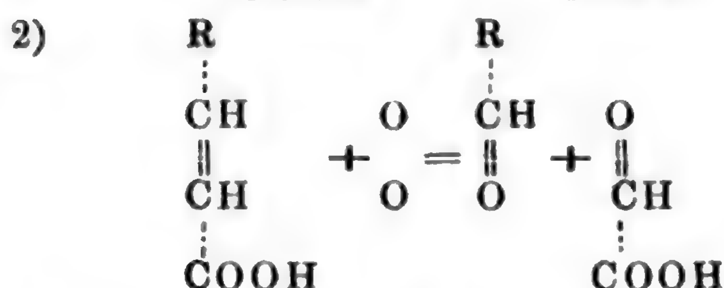


etc., zum Theil aber auch in folgender Weise:

1)



2)



In dritter Linie wird, wenn hinreichend Oxydationsmittel vorhanden ist, in den beiden Spaltungstücken das Aldehydradical CHO in Carboxyl verwandelt.

3) Halogensubstitutionsprodukte der Fettsäuren.

Da bei der Einwirkung von Halogenen auf die Paraffine, welche mehr als zwei Atome Kohlenstoff enthalten, nach den Untersuchungen von Schorlemmer gewöhnlich zwei isomere Monosubstitutionsprodukte gebildet werden, hielt ich es für möglich, dass auch bei den entsprechenden Fettsäuren 2 isomere Monohalogensäuren entstehen könnten. Ich wurde in dieser Annahme bestärkt durch einige scheinbar widersprechende Erfahrungen, welche verschiedene Forscher bei Untersuchung der Monobrombuttersäure gemacht haben.

Nach den Versuchen, welche ich bis jetzt mit der Buttersäure und Capronsäure vorgenommen habe, scheinen in der That zwei Monobromsäuren zu entstehen, wenn die Einwirkung des Broms bei Temperaturen über 140° stattfindet.

Entgegen der Behauptung verschiedener Forscher, dass Brom auf Buttersäure und auf Capronsäure nicht bei 100°, ja selbst nicht bei 130° einwirke, habe ich gefunden, dass beide Säuren, wie dies für die Buttersäure auch schon Naumann angegeben hat, bei 100° (resp. 98.5°) vollständig in Bromsäuren verwandelt werden, wenn man hinreichend lang bei dieser Temperatur erhitzt und dass dann fast nur α Säure gebildet wird. Ich will bei dieser Gelegenheit noch bemerken, dass nach meinen Erfahrungen wie es scheint nur die β

Halogenfettsäuren, nicht, oder weniger leicht die α-Säuren durch weingeistiges Kali in Säuren der Acrylsäurereihe verwandelt werden.

4) Ueber die Oxydation der Fettsäuren.

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchung über die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf organische Verbindungen hat sich ergeben, dass die Gährungscapronsäure ähnlich wie durch Salpetersäure auch durch Chromsäuregemisch in Bernsteinsäure und Essigsäure, die Normalheptylsäure in Bernsteinsäure und Propionsäure, (von welcher sich ein Theil in Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt) gespalten wird.

Ich bin mit der Oxydation der Caprylsäure, (durch Jodwasserstoff aus Hydroxycaprylsäure erhalten) und höherer Fettsäuren beschäftigt, um zu sehen, ob dieselben ebenfalls Bernsteinsäure und neben dieser die entsprechenden Fettsäuren liefern.

---

162. H. Lagermarck und A. Eltekoff: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen.

(Eingegangen am 30. März.)

Vor etwa 20 Jahren (1855) wurde von Berthelot [1]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylen eine Sulfosäure erzielt, die beim Kochen mit Wasser Aethylalkohol gab. Diese Reaction wurde später mit den anderen Gliedern der Kohlenwasserstoffreihe $C_n H_{2n}$ mehrmals vorgenommen und dabei Alkohole erhalten, deren chemische Natur von der Constitution des angewandten Kohlenwasserstoffs abhängig ist.

Diese Reaction hat Berthelot [2]) auch mit Acetylen versucht. Bei dieser seiner Untersuchung fand er, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen und Zersetzung des dabei gebildeten Produkts durch Kochen mit Wasser, ein Körper, der bei 100° kocht und einen besonderen, scharfen Geruch besitzt, gebildet wird. Diesen Körper nahm Berthelot, ohne ihn zu analysiren oder näher zu untersuchen, für einen ungesättigten Alkohol an, den er Vinylalkohol nannte und dessen Bildung durch folgendes Reactionsschema ausgedrückt werden kann:

$$C_2 H_2 + H_2 O = C_2 H_4 O.$$

Diese Reaction ist, soviel uns bekannt ist, seit der Untersuchung Berthelot's nicht wieder geprüft und die chemische Natur des dabei sich bildenden Produktes bis jetzt nicht bestimmt worden.

---

1) Annales de Chimie et de Phys. [3], XLIII, 385.

2) Compt. rend. L, 805. (1862).

Die Existenz eines ungesättigten Alkohols $C_2 H_4 O$ und die Bildung eines solchen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen wurde mehrmals in Zweifel gezogen, ohne dass factische Beweise dafür gegeben wurden. Da uns die Frage von der Existenz oder Nichtexistenz dieses Alkohols nicht ohne Interesse schien, haben wir die Untersuchung aufgenommen und sind zu positiven Resultaten gelangt. Das Acetylen haben wir für unrere Versuche aus Aethylenbromür (Siedepunkt 126—129°) bereitet. Das Aethylenbromür wurde mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischer Kalilösung zersetzt, das sich dabei entwickelnde Gas durch eine kochende alkoholische Kalilösung geleitet und in einem Gasometer gesammelt. Das Gas wurde nunmehr mittelst einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür in die Kupferverbindung übergeführt, diese möglichst ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt. Die Absorption des Gases geschah auch in derselben Weise, wie sie von Berthelot vorgenommen worden war. Das Acetylen wurde in Flaschen mit eingeschliffenen Glasstöpseln gesammelt, eine Portion Schwefelsäure von specifischem Gewicht 1.35 zugegeben und nunmehr die Stöpsel mit reinem Paraffin hermetisch geschlossen. Die Flaschen wurden, um eine leichtere Reaction hervorzurufen im Laufe von mehreren Tagen öfters umgeschüttelt. Die Absorption ging während dieser Zeit allmälig vor sich und die Säure nahm eine braune Farbe an. Beim Verdünnen der Säure mit Wasser zeigte sich ein deutlicher Aldehydgeruch. Die wässrige Lösung wurde durch ein feuchtes Filtrum gelassen und der Destillation unterworfen. Dabei ging mit den Wasserdämpfen eine Substanz über, die leichter als Wasser und in demselben ziemlich leicht löslich war und einen scharfen stechenden Geruch hatte. Dieses Produkt war ohne Zweifel die von Berthelot als Vinylalkohol angenommene Substanz, da die ganze Reaction genau so ausgeführt wurde, wie sie von Berthelot beschrieben ist. Es blieb also nur übrig die chemische Natur des Produktes zu bestimmen.

Der beim Verdünnen mit Wasser auftretende Aldehydgeruch, der besonders beim Erwärmen stärker hervortrat, und die Abwesenheit irgend einer grösseren Menge einer unter 100° flüchtigen Verbindung veranlassten uns, eine vorsichgegangene Condensation des gebildeten Aldehyds voraussetzen. Der Geruch des Destillationsproduktes, sowie auch die Fähigkeit desselben ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, machten es wahrscheinlich, dass sich bei der Destillation durch Condensation des Aldehyds, Crotonaldehyd gebildet hatte. Um dieses festzustellen, wurde zu dem Destillate frisch gefälltes Silberoxyd hinzugefügt und die Mischung eine Zeit lang bei öfterem Schwenken stehen gelassen. Nach drei Wochen war der scharfe Geruch der Flüssigkeit vollkommen verschwunden. Das Ganze wurde nun mit einer Portion Schwefelsäure versetzt und solange das Ueber-

gehende noch saure Reaction zeigte, destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die filtrirte Lösung zur Trockne abgedampft. Das Bariumsalz wurde in einer kleinen Menge Wasser gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure vollkommen abgeschieden und die Flüssigkeit mit Aether versetzt und sodann geschüttelt. Der Aetherauszug gab beim Verdunsten im Exsiccator über Schwefelsäure eine feste, leicht flüchtige Säure, die sich in sehr hübschen, tafelförmigen Krystallen ausschied. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Säure muss man, um das Produkt zu bekommen, bei der Verdunstung des Aethers einen kleinen Kunstgriff anwenden. Die ätherische Lösung muss nämlich in einem kleinen Glase, das durch einen nicht vollkommen schliessenden Propfen geschlossen ist, in den Exsiccator eingesetzt werden. Wird diese Vorsicht nicht angewandt, so verfliegt das Produkt, wie uns das besondere Versuche zeigten, und es bleibt kein Rückstand.

Die Form der Krystalle, sowie auch der Geruch der erhaltenen Säure sind vollkommen die der festen Crotonsäure, deren leichte Flüchtigkeit sie auch theilt. Eine Elementaranalyse ward nicht unternommen, da die Menge der erhaltenen Verbindung zu gering war. Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt beweisen aber die Identität der von uns erhaltenen Säure mit der festen Crotonsäure. Der Schmelzpunkt der von uns erlangten Säure wurde bei 71° gefunden; der von Kekulé [1]) gefundene Schmelzpunkt der festen Crotonsäure ist 71—72°. Diese Thatsachen stellen ausser Zweifel, dass die von uns bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen erhaltene Verbindung, die von Berthelot als Vinylalkohol betrachtet wurde, Crotonaldehyd, der bei der Oxydation in feste Crotonsäure übergeht, ist. Dass bei dieser Reaction, ausser Aethyl- und Crotonaldehyd, keine anderen flüchtigen Produkte gebildet werden, glauben wir festgestellt zu haben. Es verschwand nämlich in dem nach Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen abdestillirten Produkte der Geruch vollständig, nachdem die Oxydation mit Silberoxyd beendet war, und es konnte bei der Destillation der Flüssigkeit in der zuerst übergegangenen Portion durch geschmolzene Pottasche keine alkoholartige Schicht abgeschieden werden. Das einzige Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen ist also Aldehyd, der bei der Destillation der sauren Flüssigkeit, wie Kekulé [2]) gefunden, unter Abgabe von Wasser in Crotonaldehyd übergeht.

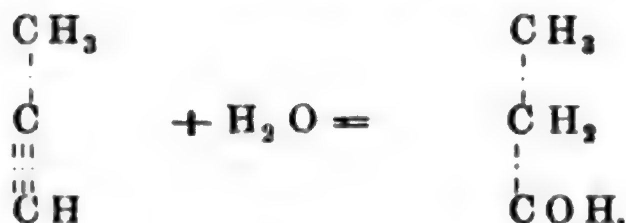
Die oben beschriebene Art eine merkbare Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen hervorzurufen ist die einzige, die nach unsern Erfahrungen ein Resultat giebt. Sie leidet aber an mehreren Män-

[1]) Diese Berichte III, 604.

[2]) Diese Berichte II, 365.

geln und lässt deshalb viel zu wünschen übrig. So z. B. geht die Absorption des Gases äusserst langsam vor sich, so dass nach dreitägigem frequenten Schütteln der Säure mit dem Gase, der grösste Theil des Acetylens noch unabsorbirt ist. In anderer Art eine vollständigere und schnellere Absorption des Gases hervorzurufen, ist uns nicht gelungen, obgleich die Bedingungen mehrfach geändert wurden. So haben wir Acetylen in dem bekannten Absorptionsapparat von Butlerow [1]) unter Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Concentration und bei einer Temperatur von — 10° bis + 100° nicht merklich schneller absorbiren können.

Das Allylen hat, wie bekannt, bei Einwirkung von Schwefelsäure und Destillation des Reactionsproduktes mit Wasser, Berthelot [2]) einen Körper ergeben, den er für Allylenalkohol hielt. Die Untersuchung von Schrohe [3]) hat mittlererweise erwiesen, dass dieser Körper gewöhnliches Aceton ist. Wir haben dieselbe Reaction, in der Hoffnung Propylaldehyd dabei auffinden zu können, wiederholt. Dieser Körper, dessen Schrohe nicht erwähnt, hätte nämlich, wenn auch in geringerer Menge, nach folgender Gleichung sich bilden können.



Es zeigte sich aber bei der Untersuchung des Reactionsproduktes, dass mit dem Aceton keine weder qualitativ noch quantitativ mit Sicherheit bestimmbare Menge von Propylaldehyd und zwar bei Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Concentration gebildet wird.

Unter den Homologen des Acetylens, die Metallderivate nicht bilden können, ist die am meisten bekannte Verbindung das von Reboul [4]) entdeckte Valerylen (Siedepunkt 42—45°). Die Unfähigkeit des von Reboul entdeckten Valerylens Metallderivate zu geben, hängt wahrscheinlich von dem Umstande ab, dass sich in dieser Verbindung eine Acetylengruppe — C ≡ CH nicht vorfindet. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen wurde schon von Reboul, der aber dabei nur Condensationsprodukte des Valerylens erhalten konnte, versucht. Uns ist gelungen, ungeachtet mehreren Schwierigkeiten, die sich bei dieser Reaction darbieten, — das Valerylen wird nur

---

[1]) Journal der russisch-chemischen Gesellschaft V, 303, 1873.
[2]) Bulletin de la Societ. chimique [2], 14. 117.
[3]) Diese Berichte VIII, 367.
[4]) Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1867. 585.

von starker Säure leicht absorbirt und condensirt sich dabei sehr leicht — bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen ein Produkt mit den Eigenschaften eines Alkohols zu erhalten. Da wir aber dasselbe in zu kleiner Menge erhielten, um eine nähere Bestimmung der Eigenschaften ausführen zu können, so müssen wir die Beschreibung der Reaction sowie des Produktes bis auf eine spätere Publication verschieben.

Charkow, 9./21. März 1877, Universitätslaboratorium.

---

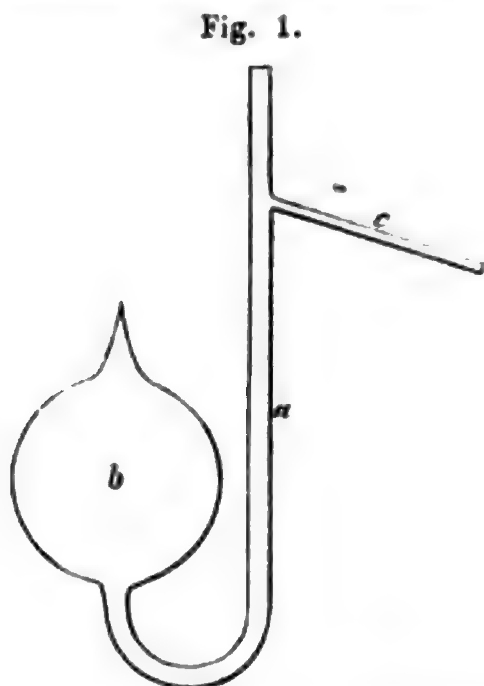
163. G. Goldschmiedt u. G. Ciamician: Ueber eine Modification der Dampfdichte-Bestimmung.

(Der K. K. Akademie der Wissenschaften überreicht am 8. März.)
Eingegangen am 31. März.

Vor Kurzem hat Victor Meyer[1]) eine Methode veröffentlicht, bei welcher unter Anwendung einer leichtflüssigen Legirung als Sperrflüssigkeit, die Dampfdichtebestimmung hochsiedender Körper im Schwefeldampfe ausgeführt wird. Nach diesem Verfahren erhält man die Dichten, ohne dass es nöthig wäre, den Raum, welchen eine gewogene Menge Substanz in Dampfform einnimmt, direct zu messen, sondern durch Wägung des verdrängten Metalls.

Der eine von uns hatte Gelegenheit sich von der Vorzüglichkeit dieser Methode zu überzeugen, und diese veranlasste uns, das Princip derselben auch in Anwendung auf Körper zu prüfen, deren Siedepunkt unterhalb 300° liegt, wobei man also Quecksilber als Sperrflüssigkeit anwenden kann.

Fig. 1.



Zu diesem Behufe liessen wir uns Ballons, wie sie Fig. 1 zeigt, anfertigen, deren Rauminhalt ungefähr 150 CC. beträgt. Die Ausführung der Operation geschieht in folgender Art.

Eine gewogene Menge Substanz wird in Glasröhrchen eingeschlossen, deren Gestalt und Grösse es gestattet, sie durch die Glasröhre *a* in die Ballons zu bringen. Bei festen Körpern haben wir, wie V. Meyer offene Glasröhrchen verwendet, während wir bei flüssigen Körpern ausser den Röhrchen mit eingeschliffenem Stöpsel, auch

---

[1]) Diese Berichte IX, S. 1216.

Glasröhrchen aus dünnem Glase, die zugeschmolzen wurden, verwendeten. Im letzteren Falle haben wir die Form des Ballons etwas abgeändert, anstatt die Spitze desselben in eine Capillare auszuziehen, wurde an deren Stelle ein weiteres Glasrohr angeschmolzen, welches erst ausgezogen wurde, nachdem durch dasselbe das Röhrchen mit der Substanz in den Ballon gebracht worden war. Durch das Schenkelrohr *a* giesst man aus einem auf der Tarawage gewogenen Gefässe Quecksilber in den Ballon bis die Capillare gefüllt ist, und schmilzt dieselbe zu. — Hierauf wird Quecksilber nachgegossen, bis dasselbe bei verticaler Stellung des Schenkelrohres aus dem seitlich angeschmolzenen Rohre *c* auszufliessen beginnt. Damit während des Eingiessens aus dem Rohre *c* kein Quecksilber ausfliesse, hält man dasselbe mit dem Finger zu und lässt das sich ansammelnde Quecksilber nach der Füllung in das Gefäss zurückfliessen, welches zur Ermittlung des angewendeten Quecksilbers zurückgewogen wird.

Die Erhitzung geschieht je nach dem Siedepunkt der Substanz, deren Dampfdichte zu ermitteln ist, entweder im Wasser oder im Paraffinbade. Der Ballon ruht in demselben (Fig. 2) auf einer auf einem eisernen Ringe befestigten Korkplatte, welche man in der Weise durchfeilt, wie Fig. 3 zeigt, so dass er fest darauf sitzt. — Der Ring

Fig. 2.

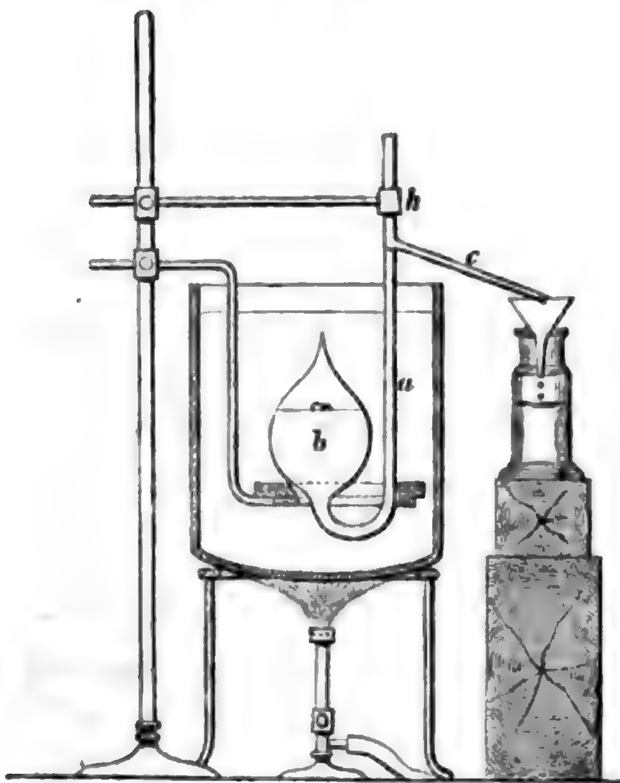
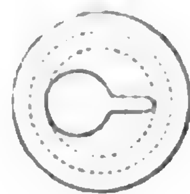


Fig. 3.



lässt sich mittelst eines zweimal rechtwinklig gebogenen Stabes auf einem gewöhnlichen Stative auf und ab bewegen. Damit beim Ausfliessen des Quecksilbers der Ballon nicht umkippe, ist er durch eine lose über das Glasrohr gehende Hülse (Fig. 2*h*) fixirt. — Sobald der Ballon sich in dem Bade befindet, stellt man unter die Mündung des

Rohres *c* ein Gefäss von bekanntem Gewichte, in welches das durch die Erwärmung und Dampfbildung austretende Quecksilber fliesst.

Nachdem man die Temperatur des Bades und den Barometerstand abgelesen hat, hebt man mit der einen Hand den Ballon an dem Stative aus dem Bade, während man mit der anderen das Niveau des Quecksilbers in der Kugel durch einen Papierstreifen markirt.

Man wägt nun das ausgeflossene Quecksilber, misst den Abstand der Marke von dem Niveau des Rohres *c* mit einem Millimeterstabe, und hat somit alle zur Berechnung erforderlichen Beobachtungsdaten.

Die Berechnung der Dichten aus denselben geschieht wie folgt; wir bezeichnen mit:

G das Gewicht der angewandten Substanz,
A das Gewicht des angewandten Quecksilbers,
B das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers,
t die Anfangstemperatur des Quecksilbers,
T die Temperatur des Bades,
h_T die abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule,
h_0 die auf Null reducirte Höhe,
P den Barometerstand,
α den Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers,
σ die Tension des Quecksilberdampfes,
d_T das specifische Gewicht des Quecksilbers bei T^0,
${}_0V_{760}$ das Volumen des Dampfes bei 0^0 C. und 760 Mm.,
V das Volumen des Dampfes bei dem beobachteten Drucke und der beobachteten Temperatur,
D die Dichte des Dampfes bezogen auf Luft.

Constanten der Bestimmung:

d_0 das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0^0 C = 13.596.
Mittlerer cubischer Ausdehnungscoëfficient des Glases = 0.0000275.
Ausdehnungscoëfficient der Gase = 0,00366.
Gewicht eines Cubikcentimeters Luft von 0^0 und 760 Mm. = 0.0012936.

Es ergiebt sich somit:

$$d_T = d_0 \frac{1}{1 + \alpha_T . T};$$

daher

$$V = \frac{B}{d_T} - \frac{A}{d_0}(\alpha_T - 0.0000275)(T - t)$$

$$h_0 = h_T \frac{1}{1 + \alpha_T . T}$$

$${}_0V_{760} = V \frac{P + h_0 - \sigma_T}{760 (1 + 0.00366 T)}$$

und daher endlich

$$D = \frac{G}{{}_0V_{760} . 0.0012936}$$

Für die Tension des Quecksilberdampfes und für den Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers haben wir folgende Tabellen benutzt:

Temperatur	Spannung des Hg-Dampfes in Mm.	Temperatur	Spannung des Hg-Dampfes in Mm.
0° C.	σ_0 = 0.02 Mm.	160°	σ_{160} = 5.9 Mm.
20° -	σ_{20} = 0.04 -	180°	σ_{180} = 11.0 -
40° -	σ_{40} = 0.08 -	200°	σ_{200} = 19.9 -
60° -	σ_{60} = 0.16 -	220°	σ_{220} = 34.7 -
80° -	σ_{80} = 0.35 -	240°	σ_{240} = 58.8 -
100° -	σ_{100} = 0.75 -	260°	σ_{260} = 96.7 -
120° -	σ_{120} = 1.5 -	280°	σ_{280} = 155.2 -
140° -	σ_{140} = 3.1 -	300°	σ_{300} = 242.2 -

Temperatur	Mittlerer Ausdehnungs-Coëff. des Hg von O—T	Temperatur	Mittlerer Ausdehnungs-Coëff. des Hg von O—T
40° C.	α_{40} = 0.00018002 Mm.	200° C.	α_{200} = 0.00018405 Mm.
60° -	α_{60} = 18052 -	220° -	α_{220} = 18456 -
80° -	α_{80} = 18102 -	240° -	α_{240} = 18506 -
100° -	α_{100} = 18153 -	260° -	α_{260} = 18557 -
120° -	α_{120} = 18203 -	280° -	α_{280} = 18607 -
140° -	α_{140} = 18254 -	300° -	α_{300} = 18658 -
160° -	α_{160} = 18304 -	320° -	α_{320} = 18708 -
180° -	α_{180} = 18355 -		

Belegversuche.

I. Dampfdichte des Aethers (Siedepunkt 35.5°.)

Angewandte Substanz 0.0436 Gr.
Angewandtes Quecksilber 1777.2 Gr.
Ausgeflossenes Quecksilber 227.5 Gr.
Anfangstemperatur des Quecksilbers 20° C.
Temperatur des Bades 80° C.
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule 91 Mm.
Barometerstand 737.3 Mm.

Gefunden.	Berechnet.
2.534	2.558.

II. Dampfdichte des Wassers.

Angewandte Substanz 0.0400 Gr.
Angewandtes Quecksilber 2060.0 Gr.
Ausgeflossenes Quecksilber 932.0 Gr.
Anfangstemperatur des Quecksilbers 19° C.
Temperatur des Bades 134° C.
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule 94 Mm.
Barometerstand 756.8 Mm.

Gefunden.	Berechnet.
0.614	0.623.

III. Dampfdichte des Phenols (Siedepunkt 182° C.)

	I.	II.
Angewandte Substanz	0.1790 Gr.	0.0415 Gr.
Angewandtes Quecksilber	2072.7 -	2066.6 -
Ausgeflossenes Quecksilber	996 -	287.1 -
Anfangstemperatur des Quecksilbers . . .	19° C.	15° C.
Temperatur des Bades	219° -	215° -
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	72 Mm.	70 Mm.
Barometerstand	756,6 -	756,8 -

Gefunden.		Berechnet.
I.	II.	
3.343	3.195	3.250.

IV. Dampfdichte des Naphtalins (Siedepunkt 212°.)

Angewandte Substanz 0.1210 Gr.
Angewandtes Quecksilber 2079.4 Gr.
Ausgeflossenes Quecksilber 607.3 Gr.
Anfangstemperatur des Quecksilbers 20° C.
Temperatur des Bades 250° C.
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule 74 Mm.
Barometerstand 745.9 Mm.

Gefunden.	Berechnet.
4.476	4.427.

V. Dampfdichte des Resorcius (Siedepunkt 271°.)

Angewandte Substanz 0.1383 Gr.
Angewandtes Quecksilber 2084.3 Gr.
Ausgeflossenes Quecksilber 1055.1 Gr.
Anfangstemperatur des Quecksilbers 24° C.
Temperatur des Bades 295° C.
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule 70 Mm.
Barometerstand 740.3 Mm.

Gefunden.	Berechnet.
3.827	3.803.

Im letzten Hefte von Liebig's Annalen der Chemie[1]), welches uns zu kam, nachdem diese Versuche abgeschlossen waren, hat Frerichs einen Apparat beschrieben, bei welchem die Dichte ebenfalls aus dem Gewichte des ausfliessenden Quecksilbers berechnet wird. Es scheint uns aber, dass der von uns angewandte Apparat bei grösserer Einfachheit, Billigkeit, (ein Apparat lässt sich sehr oft anwenden, indem man bei jedem neuen Versuche blos die Spitze auszuziehen braucht) leichterer Handhabung, geringerer Geschicklichkeit

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 185, p. 199.

alle Vortheile des Frerich'schen Apparates besitzt. Die von uns angeführten Belegversuche zeigen die Grenzen, innerhalb welcher der Apparat noch gute Resultate gibt. Die Ausführung nimmt bei Aether sammt allen Vorbereitungen nur ¾ Stunden in Anspruch, und selbst bei Resorcin brachten wir die ganze Operation in 1½ Stunde zu Ende.

Wien, Laboratorium des Prof. von Barth.

164. F. Herrmann: Eine neue Entstehungsweise der Salicylsäure.

(Eingegangen am 30. März.)

Bei der Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters[1]) wurde aus einer Portion des Einwirkungsproduktes von Natrium auf Bernsteinsäureester Salicylsäure in nicht unbeträchtlicher Menge als Nebenprodukt erhalten. Das betreffende Rohprodukt war durch zwei Monate dauernde Einwirkung von Natrium, welches dem Bernsteinsäureester gegenüber sich im Ueberschusse befand, entstanden. Der durch Ansäuern des Einwirkungsproduktes mit Schwefelsäure gewonnene, noch unreine Succinylobernsteinsäureester wurde mit siedendem Wasser behandelt. Das Filtrat setzte beim Erkalten nadelförmige Krystalle eines sauer reagirenden Körpers ab, welcher durch sehr vorsichtiges Erhitzen in Gestalt farbloser, langer, glänzender Nadeln sublimirt werden konnte. Die auf diese Weise gereinigte Substanz zeigte alle Eigenschaften der Salicylsäure. Sie war mit Wasserdämpfen flüchtig, besass den eigenthümlichen, süsssäuerlichen Geschmack und ihre Lösung wurde auch bei beträchtlicher Verdünnung durch Eisenchlorid intensiv violet gefärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 155 bis 156°, der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Masse bei 153°. Die Elementaranalyse ergab 60.7 pCt. C 4.8 pCt. H (berechnet 60.87 pCt. C und 4.35 pCt. H). Die kurze Mittheilung dieser Beobachtung erschien mir desshalb gerechtfertigt, weil dieselbe nicht in directer Beziehung zur Untersuchung des Succinylobernsteinsäureesters steht. Die Entstehung von Salicylsäure bei dauernder Einwirkung von Natrium auf das Anfangsprodukt der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - CH.COOC_2H_5 \\ \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ CH_2 - CO - CH.COOC_2H_5 \end{array}$$

dürfte nichts Befremdendes haben, und es wäre zugleich der positive Beweis für den Ausschluss der Parastellung der Hydroxyl- und der Carboxygruppe bei Feststellung der Constitution der Salicylsäure erbracht.

Interessant ist die beschriebene Entstehungsweise der Salicylsäure desshalb, weil dadurch der Beweis geliefert wird, dass der einmal gebildete ringförmige Kern von 6 Kohlenstoffatomen, wie er im Suc-

[1]) Vgl. diese Berichte VIII, 1039; X, 107.

cinylobernsteinsäureester vorhanden ist, einer weiteren Verdichtung unter Verlust von Anlagerungsstellen bis zur Bildung eines Benzolderivates im engeren Sinne des Wortes fähig ist.

Dass das Chinon und seine Derivate, zu welchen im weitesten Sinne auch der Succinylobernsteinsäureester gehört, den eigentlichen Benzolderivaten nicht zu zuzählen sind, hoffe ich bei Gelegenheit einer ausführlichen Veröffentlichung darthun zu können.

Heidelberg, im März 1877.

---

165. Leop. Loewenherz: Zusätze zu den Mittheilungen über thermometrische Versuche.

(Eingegangen am 2. April.)

Von Hrn. Pernet erfahre ich, dass er bereits seit Dec. 1875 Beobachtungen über den Einfluss von langsamer Abkühlung auf das Verschwinden der Eispunktsdepressionen gemacht hat und einen derartigen Versuch in seiner demnächst im Druck erscheinenden Habilitationsschrift mittheilt. Hiernach fanden sich die Eispunkte von 2 Thermometern, die innerhalb 8 Stunden in einer grossen Wassermenge von 100° auf 30° abgekühlt worden waren, nur um 0.15° heruntergedrückt, während die Eispunktsdepressionen bei schneller Abkühlung etwa 0.5° betragen hatten.

Ferner habe ich nachzuholen, dass nach inzwischen beschafften näheren Informationen die Mittheilung Gieswald's über die Welsh-schen Versuche unrichtig ist. In Rep. Brit. Assoc. for Advanc. of Science 1853, 2, pag. 35 wird angegeben, dass Welsh 15 neuangefertigte Thermometer 60 Stunden lang in kochendes Wasser getaucht und hierauf langsam abgekühlt hat. Der Eispunkt fand sich sodann um 0.3° bis 0.4° F., also etwa 0.2° C. erhöht. Eine Fortsetzung dieser Versuche wird a. a. O. in Aussicht gestellt, scheint aber nicht veröffentlicht worden zu sein.

Zum Schlusse will ich noch ausdrücklich hervorheben, dass mit der Bezugnahme auf die schlechte Leitungsfähigkeit des Glases in meiner früheren Mittheilung nur beabsichtigt war, die leitenden Gesichtspunkte bei der Aneinanderreihung der verschiedenartigen Versuche anzudeuten. Die a. a. O. gewählte Fassung kann zu einer missverständlichen Auffassung schon um deswegen Veranlassung geben, weil einige Abschreibefehler des Conceptes in den Druck mitübergegangen sind.

---

166. Lothar Meyer: Ueber Dreifachchlorjod.

(Eingegangen am 6. April.)

Im letzten Hefte dieser Berichte, S. 434, macht Hr. A. C. Christomanos Mittheilungen über Jodtrichlorid, nach welchen es scheinen könnte, als ob die von Hrn. O. Brenken ausgeführten Versuche, deren Ergebnisse ich in diesen Berichten (VIII, S. 487 ff.) mittheilte, unrichtig angestellt oder die aus denselben gezogenen Schlüsse falsch seien. Dem gegenüber muss ich die damaligen Angaben vollständig aufrecht erhalten.

Was zunächst die Darstellungsweise anlangt, so hat Herr Christomanos aus festem Jod, über das er Chlor leitete, Krusten erhalten, in deren Kerne sich noch unverändertes Jod vorfand. Er schliesst hieraus, dass auch in den a. a. O. beschriebenen Brenken'schen Versuchen das noch nicht völlig mit Chlor gesättigte Chlorid nicht Monochlorid, sondern freies Jod enthalten habe. Dies ist aber nicht richtig, da in jenen Versuchen das Jod erst vollständig in flüssiges Monochlorid und erst dieses in Trichlorid verwandelt worden war.

Uebrigens hat neuerdings im hiesigen Laboratorium Herr W. Bornemann[1]) die Angabe von Kane (Gmelin-Kraut, I, 2, S. 416) bestätigt gefunden, dass JCl_1 erhitzt JCl_3 abgiebt, während Jod zurückbleibt. Hr. Christomanos giebt nicht an, wie er das Jod nachgewiesen hat. Sollte dies etwa durch Destillation geschehen sein, so wäre es möglich, dass auch er durch Monochlorid verunreinigtes Trichlorid in Händen gehabt hätte. Doch will ich nicht bestreiten, dass es unter Umständen auch gelingen könne, unverändertes festes Jod in Monochlorid und Trichlorid einzuhüllen. Um reines Trichlorid zu erhalten ist es unbedingt erforderlich, das Jod oder Einfachlorjod dampfförmig, wie a. a. O. angegeben, mit einem Ueberschusse von Chlor zusammen zu bringen.

Die von Hrn. Christomanos angegebene Darstellung aus Jodwasserstoff und Chlor ist offenbar sehr hübsch und lehrreich, besonders als Vorlesungsversuch. Als Darstellungsmethode ist sie aber jedenfalls viel umständlicher und scheint auch weniger geeignet, ein völlig reines Produkt zu liefern, da Hr. Christomanos jedesmal weisse Chlorwasserstoffnebel beobachtete, die doch nur einer Verunreinigung der Gase ihre Entstehung verdanken können.

Ferner zieht Hr. Christomanos unsere Angaben über den Zerfall des Trichlorides in Zweifel. Dass er abweichende Wahrnehmungen machte, kann aber nur daher rühren, dass er die nöthigen

[1]) Dessen Inauguraldissertation: Ueber Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser. Tübingen 1877.

Vorsichtsmassregeln nicht eingehalten hat. Das Trichlorid ist gleich dem Salmiak und anderen Stoffen nur im festen Zustande beständig; es schmilzt und verdampft nur unter Zersetzung. Man kann also streng genommen nicht von einem „Schmelzpunkte" desselben reden, wie Hr. Christomanos thut. Das Schmelzen ist eine Folge der Dissociation, deren Eintritt, wie wir gezeigt haben, von den äusseren Umständen, Druck, Temperatur, Gegenwart von Chlor etc. abhängt. Wir haben den Beginn derselben unter gewissen Bedingungen schon bei 25°, unter anderen erst über 80° beobachtet. Wenn Hr. Christomanos sie bei anderen Temperaturen eintreten sah, so rührt das nur daher, dass er unter anderen Bedingungen beobachtete. Um wahrzunehmen, dass in Chlorgas von 1 Atm. Druck der Zerfall erst bei 67° C. stattfindet, überzieht man die Wandungen einer etwa 15 bis 20 Cm. langen, etwa fingerstarken Glasröhre im Chlorstrome mit einem dichten aber nicht zu dicken Sublimate von JCl_3, schmilzt das eine Ende zu und zieht das andere zu einer langen Capillare aus. Senkt man eine solche Röhre bis nahe an die offene Spitze ganz in warmes Wasser ein, so kann man den Zerfall bei 67° beobachten. Schmilzt man die Spitze vor dem Erwärmen zu, so dass die Ausdehnung des Chlors verhindert wird, dasselbe also bei 67° so dicht bleibt, wie es bei Mitteltemperatur war, so muss man stärker erhitzen, um den Zerfall zu bewirken.

Es versteht sich von selbst, dass die Beständigkeit des Trichlorides im Chlorgase nur auf fortwährender Neubildung jedes zerfallenden Theilchens beruhen, also nur im Gleichgewicht zwischen Zerfall und Wiedervereinigung bestehen kann, wie es bei allen analogen Erscheinungen der Dissociation allgemein angenommen wird. Man sieht auch leicht ein, dass die Erscheinung eine andere werden muss, sobald man die Möglichkeit der Neubildung verringert oder vermehrt. Erhitzt man z. B. eine dicke Schicht Trichlorid in einer Chloratmosphäre, so werden die der Wand anliegenden Theilchen dissociirt, die Neubildung von Trichlorid aber verhindert oder doch erschwert, weil die oberen noch unzersetzten Schichten den Zutritt des Chlors abhalten. Ferner wird die Dissociation leichter eintreten, wenn das Chlorgas verdünnt oder mit einem indifferenten Gase gemischt ist. Aehnliche Umstände mögen bei der Beobachtung des Hrn. Christomanos obgewaltet haben, in welcher das Trichlorid in Chlorgas schon bei 33° schmolz. Dass die Temperatur der Schmelzung mit dem gebotenen Raume und dem von diesem abhängigen Drucke des Chlors veränderlich ist, hat Herr Christomanos ja ebenfalls wie wir gefunden.

Der Unterschied seiner und unserer Auffassung ist vielleicht kein sehr grosser; aber seine Darstellung ist geeignet, Missverständnisse hervorzurufen und richtig beobachtete Thatsachen wieder in den Wust

der zweifelhaften Angaben zu verstossen, deren die anorganische Chemie wahrlich mehr, als nöthig wäre, aufzuweisen hat. Dies hat mich veranlasst, verstehende Berichtigungen der Gesellschaft mitzutheilen.

Tübingen, 2. April 1877.

Chemisches Laboratorium der Universität.

167. A. Emmerling: Zur Kenntniss pflanzenchemischer Vorgänge.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. April.)

In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, dass sich einzelne Fragen der chemischen Pflanzenphysiologie durch das Studium gewisser Reactionen lösen lassen, auch wenn man dieselben unabhängig von der Pflanze theoretisch bearbeitet. Es sind besonders die ersten Verwandlungsprocesse der Mineralstoffe, welche die Pflanze aus den sie umgebenden Medien aufnimmt, die für ein solches Studium geeignet scheinen. Meine erste in dieser Richtung unternommene Arbeit bezog sich auf die Verwandlung salpetersaurer Salze in der Pflanze, und führte zu dem Schluss, dass dieselben durch eine in Pflanzen sehr verbreitete Säure, die Oxalsäure, unter Bildung freier Salpetersäure theilweise zerlegt werden.

Im Folgenden erlaube ich mir nun einige Mittheilungen zu machen über eine Reaction, welche möglicherweise in Beziehung steht zu den chemischen und lösenden Wirkungen, welche die Pflanze durch Vermittlung ihrer Wurzel auf unlösliche Bodenbestandtheile ausübt. Wir können uns von den Ernährungsvorgängen der Pflanze nur genügend Rechenschaft geben, wenn wir den in der Erde sich ausbreitenden Wurzelfasern das Vermögen zuschreiben, einen lösenden Einfluss auf gewisse unlösliche Bodenbestandtheile zu üben, wenn sie in directe Berührung mit ihnen kommen. Lassen diese Wirkungen auch viele Mineralien des Bodens, wie z. B. unverwitterten Feldspath unverändert, so giebt es doch andere, welche ihnen nicht zu widerstehen vermögen; sie werden chemisch umgewandelt und wandern zum Theil in löslicher Form mit den in der Bodenflüssigkeit gelösten Salzen in die Pflanze ein, indem sie zunächst die Membranen der Wurzelzellen endosmotisch durchdringen. Da die Pflanze innerhalb einer verhältnissmässig kurzen Periode ihrer Entwicklung sich mit Mineralstoffen versorgt, so muss das hier in Betracht kommende chemisch umwandelnde und lösende Agens ein energisch wirkendes

[1]) Diese Berichte V, S. 780; ausführlich vgl. Landw. Versuchsstationen XVII, S. 161.

sein. Die Kohlensäure, wenn auch wahrscheinlich bei der Auflösung mancher Mineralien des Bodens mitbetheiligt, dürfte für sich allein nicht ausreichend sein, um diesen Erscheinungen Rechnung zu tragen. Sucht man nach anderen Lösungsmitteln, so fallen besonders die organischen Säuren, welche im freien Zustand oder als saure Salze Bestandtheile von Pflanzensäften bilden, ins Auge. Aber dieselben sind in relativ starker Verdünnung im Pflanzensaft enthalten, und ihre Wirkung auf kalkhaltige Mineralien wird häufig dadurch eingeschränkt, dass sich unlösliches Kalksalz bildet, welches das Mineral mit dünner, aber undurchdringlich fester Schicht umhüllt, wodurch weiterer Einwirkung eine Grenze gesetzt wird. Dennoch mussten bei dem Studium der hier in Rede stehenden Fragen in erster Linie die Pflanzensäuren berücksichtigt werden, und ich habe daher damit begonnen, die Einwirkung der Pflanzensäuren auf unlösliche Salze, welche als Bodenbestandtheile für die Ernährung der Pflanze von Bedeutung sein können, eingehender zu studiren.

Um mit einem bestimmten Fall zu beginnen, wählte ich die Reaction zwischen kohlensaurem Kalk und Oxalsäure zum Ausgangspunkt meiner Untersuchung. Ich arbeitete fast nur mit sehr verdünnten Lösungen der Säure, die meist $\frac{1}{100}$ Molecül Oxalsäure ($= 0.90\ C_2\,O_4\,H_2$) im Liter enthielten. Den kohlensauren Kalk wandte ich in Form kleiner Spaltungsstücke von isländischem Doppelspath an, die bei vergleichenden Versuchen nach Portionen von nahezu gleicher Fläche gruppirt wurden.

Die Unregelmässigkeiten in dem Verhalten verschiedener Spaltungsflächen verursachte jedoch Störungen bei comparativen Versuchen, so dass ich den quantitativen Ergebnissen noch keinen grossen Werth beilegen kann. Ich werde die Versuche daher mit geschliffenen Marmorplättchen fortsetzen, wo jene Unregelmässigkeiten durch die krystallinisch-körnige Beschaffenheit dieses Gesteins sich ausgleichen dürften. Einen Massstab für die Grösse der Einwirkung bildete die in einer bestimmten Zeit gebildete Menge von oxalsaurem Kalk. Diese wurde Anfangs durch Sammeln des gebildeten krystallinischen Sediments und Gewinnung des noch in Lösung befindlichen Theils ermittelt. Aber dieser mühsame Weg konnte bald ersetzt werden durch die weit einfachere Methode, die Kalkspathstückchen nach sorgfältiger Reinigung vor und nach Einwirkung der Säure zu wägen. Der Vergleich ergab eine genügende Uebereinstimmung mit dem Resultat der directen Bestimmung des neugebildeten Kalksalzes, so dass die Methode für alle ferneren Versuche beibehalten wurde, hiernach bildete also der Gewichtsverlust des Kalkspaths einen Massstab für die Grösse der Einwirkuug.

Wie von vornherein zu erwarten, war die Einwirkung verdünnter Oxalsäure auf den Kalkspath verschwindend klein. Die sehr geringen

Mengen des erzeugten oxalsauren Kalks hafteten meist als dünner, schwer zu entfernender Ueberzug auf den Spaltungsstücken des Doppelspaths, und lag darin der Grund, dass die Einwirkung bald aufhörte.

Ganz anders wirkte die Oxalsäure dagegen, wenn man ihr eine, wenn auch nur sehr kleine Menge einer mineralischen Säure zusetzte. Es wurde zunächst ausschliesslich Salpetersäure angewandt. Durch ihre Vermittlung wurde die Oxalsäure scheinbar zu einem energisch wirkenden Agens. Dies gab sich kund durch die reichliche Bildung krystallinischer Sedimente von oxalsaurem Kalk, die besonders in der Umgebung der Kalkspathstücke stattfand, welche nach einigen Tagen von einer Anhäufung krystallinischer Aggregate und Krusten des Kalksalzes oft ganz eingehüllt waren. Der Vorgang gewährte jetzt das Bild einer stetig fortlaufenden Zertrümmerung der Kalkspathkrystalle. Eigenthümlich ist nun besonders, dass schon minimale Mengen von Salpetersäure den Process hervorbringen, welcher bei einem Ueberschuss von Oxalsäure längere Zeit fortdauert. Die Reaktion kann daher als eine fermentartige bezeichnet werden. Sie besteht darin, dass die kleine Quantität der Salpetersäure etwas salpetersauren Kalk bildet, welcher sofort durch die gleichzeitig anwesende Oxalsäure unter Freiwerden von Salpetersäure[1]) wieder zerlegt wird, welche letztere ihre Wirkung von Neuem beginnt, so dass in der That kleine Mengen letzterer Säure die Umwandlung grösserer Mengen von kohlensaurem Kalk in oxalsaures Salz vermitteln können. Um diesen Vorgang auch durch Zahlen zu veranschaulichen, führe ich einige Resultate quantitativer Versuche an. Ich liess unter gleichen Verhältnissen auf nahezu gleiche Mengen (besser gleiche Oberflächen) von Doppelspath je 750 Cc. einer Lösung einwirken, welche im Liter enthielt bei drei correspondirenden Versuchen:

1) $\frac{1}{100}$ Mol. Oxalsäure,
2) $\frac{1}{1000}$ Mol. Salpetersäure,
3) $\frac{1}{100}$ Mol. Oxalsäure und $\frac{1}{1000}$ Mol. Salpetersäure.

Die Menge des umgewandelten kohlensauren Kalks betrug nach 165 Stunden:

bei 1) eine Spur; 2) = 0.0330; 3) 0.1300.

Selbst bei einem noch geringeren Zusatz von Salpetersäure waren ihre Wirkungen noch merklich. Als z. B. bei 3 Versuchen je 750 Cc. einer Lösung angewandt wurden, welche im Liter enthielt:

1) $\frac{1}{100}$ Mol. Oxalsäure,
2) $\frac{1}{5000}$ Mol. Salpetersäure,
3) $\frac{1}{100}$ Mol. Oxalsäure und $\frac{1}{5000}$ Mol. Salpetersäure.

---

[1]) Vgl. diese Berichte V, S. 782 (l. c.).

betrug die Menge des zersetzten kohlensauren Kalks nach 70 Stunden:
bei 1) = 0.0040; bei 2) = 0.0060; bei 3) = 0.0240.

Sind hier der grossen Verdünnung wegen die Wirkungen zwar nur gering, so ist der Einfluss der minimalen Menge Salpetersäure doch noch deutlich wahrnehmbar.

Diese Ergebnisse liessen nun sogleich noch eine andere Anwendung zu. Sie gestatteten nämlich in einer sehr einfachen Weise die Richtigkeit eines in meiner ersten Abhandlung ausgesprochenen Satzes[1]) zu controliren, dass salpetersaure Alkalien durch Oxalsäure in sehr verdünnten Auflösungen unter Freiwerden von Salpetersäure theilweise zersetzt werden. Dieser Satz wurde früher durch zahlreiche Diffusionsversuche festgestellt. Bei den pflanzenphysiologisch wichtigen Folgerungen, die aus ihm gezogen werden können, musste eine neue Controle desselben nur erwünscht sein. War der Satz richtig, so musste der Zusatz eine kleine Menge von Kaliumsalpeter zur Oxalsäurelösung dieselben Erscheinungen hervorbringen, wie freie Salpetersäure, sie musste in derselben Weise die Einwirkung der Oxalsäure auf den Kalk des Doppelspaths fermentartig übertragen. Die Versuche haben diese Erwartung bestens bestätigt, und sei hier nur eines der quantitativen Ergebnisse angeführt. Während die Wirkung reiner Lösungen von Oxalsäure und von Kaliumsalpeter, jedes für sich allein, verschwindend klein ist, zersetzten 750 Cc. einer Säure, die im Liter $\frac{1}{100}$ Mol. Oxalsäure und $\frac{1}{1000}$ Mol. Kaliumsalpeter enthielt, nach 72 Stunden 0.0690; nach 120 Stunden 0.0820; nach 214 Stunden 0.1285 Kalkspath.

Nahm man mehr Salpeter, so waren die Wirkungen noch stärker, so dass z. B. 750 Cc. einer Lösung, die im Liter $\frac{1}{10}$ Mol. Oxalsäure und $\frac{1}{100}$ Mol. Kaliumsalpeter enthielt, nach 72 Stunden schon 0.3055 Kalkspath zersetzt hatte.

In einer so einfachen Weise liess sich das früher auf umständlichem Wege abgeleitete Resultat bestätigen.

Diese Versuche zeigen nun aber zugleich, dass auch kleine Mengen gewisser Mineralsalze der Oxalsäure eine zersetsende Kraft verleihen, welche ihr im reinen Zustand fehlt. Der Gedanke liegt nahe, diesen Reactionen auch eine Rolle bei den durch die Wurzel ausgeübten Processen zuzuschreiben. Wir sehen hier ja die allgemeinen Bedingungen derselben erfüllt, da in den thätigen Wurzelzellen die organischen Säuren des Pflanzensafts mit den aus dem Boden aufgesaugten löslichen Salzen zusammentreffen. Dadurch werden die die Pflanzensäuren in einem höheren Grade befähigt, lösend und zersetzend auf schwer lösliche Bodenbestandtheile einzuwirken. Es wird meine fernere Aufgabe sein, die hier angedeuteten Vorgänge in ihrem

[1]) Diese Berichte, l. c. S. 785.

ganzen Umfange festzustellen, unter Berücksichtigung der hauptsächlichsten Pflanzensäuren und solcher Bodenbestandtheile, welche, wie der phosphorsaure Kalk, für die Ernährung der Pflanze besonders wichtig sind.

Kiel, April 1877.

---

168. Otto N. Witt: Das Chrysoïdin und seine Umsetzungen.

(Eingegangen am 7. April.)

Dar Chrysoïdin ist in der letzten Zeit wiederholt ein Gegenstand der Besprechung in diesen Berichten gewesen. Auf Herrn Hofmann's erste Publication hin habe ich mir erlaubt, meinen Antheil an der Entdeckung dieser schönen Substanz in einer vorläufigen Notiz mitzutheilen. Herr Hofmann hat darauf hin sein Recht über diesen Gegenstand zu arbeiten, dargelegt. Ich glaube, dass dieses Recht niemals, am wenigsten von mir bestritten worden ist. Es steht gewiss jedem Chemiker frei, ein in chemisch reinem Zustande käufliches Produkt zu analysiren und das erhaltene Resultat der Oeffentlichkeit zu übergeben. Wenn auch Herrn Hofmann's Publication nun auch mir erlaubt, die von mir schon vor längerer Zeit gesammelten Resultate zu publiciren, so muss ich doch gestehen, dass ich diese Veröffentlichung gerne um etwas verzögert hätte. Wenn ein Chemiker sich entschliesst, die Resultate seiner Forschung zu verschweigen, so hat dies seinen Grund darin, dass er den gerechten Wunsch hegt, für eine gewisse Zeit pecuniäre Vortheile aus diesen Resultaten zu ziehen. Damit ist indessen keineswegs gesagt, dass dieses Geheimniss für immer dauern soll. Bei den eigenthümlichen Verhältnissen der Anilinfarbenindustrie, die den Patentschutz ganz illusorisch machen, ist eine zeitweilige Geheimhaltung gemachter Entdeckungen das einzige Zufluchtsmittel. Es kann daher einem Chemiker kaum angenehm sein, wenn seine berühmteren Fachgenossen durch völlig berechtigte aber wenig erwünschte Publicationen, in denen sie sein Geheimniss preisgeben, ihn der erhofften pecuniären Vortheile berauben. Ich glaube, dass von diesem Gesichtspunkte aus das von Herrn Hofmann angegriffene „Arcanistenthum" unseres Zeitalters weniger unberechtigt erscheinen wird.

Die erste Beobachtung des Chrysoïdins stammt von Herrn Caro, der dasselbe durch Einwirkung von Phenylendiamin auf Diazoamidobenzol erhielt und dieses im December 1875 Herrn Griess mittheilte. Unabhängig davon stellte ich das Chrysoïdin im Januar 1876 durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Phenylendiamin dar, führte die Darstellung im Grossen in den hiesigen Fabriken ein und studirte gleichzeitig seine Umsetzungen. Inzwischen hat auch Herr Griess

diese Arbeit, namentlich auch unter Zuziehung anderer Diazo- und und Metadiamidokörper verfolgt. Die Herren Griess und Caro werden in Kürze ihre Resultate, namentlich mit Rücksicht auf die Homologen und Analogen des Chrysoïdins, mittheilen, während sie mir die Bearbeitung des ersten Gliedes dieser Körperklasse, des Phenylphenylenchrysoïdins überlassen haben. Ich erlaube mir daher in meiner heutigen Mittheilung einen Theil der von mir gesammelten Beobachtungen der Gesellschaft vorzulegen.

Wie bereits mehrfach erwähnt, entstehen die Chrysoïdine durch Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Metadiamidoderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Reaction ist eine ganz allgemeine und erstreckt sich auch auf die secundären und tertiären Metadiamidokörper. Dabei bildet sich stets sofort das Diamidoazoderivat, eine intermediäre Entstehung eines Diazoamidokörpers ist auch bei sehr niederen Temperaturen niemals beobachtet worden, wie ja auch bei manchen primären Monaminen die Zwischenstufe der Diazoamidoverbindung nicht, wie beim Anilin, auftritt.

In gleicher Weise entstehen [1]) durch Einwirkung aromatischer Diazo- auf Metadioxyverbindungen die Dioxyazoderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche ebenfalls gelbe Farbstoffe sind und als die sauren Analoga der Chrysoïdine betrachtet werden können. Es folgen also auch diese Farbstoffe der seinerzeit von mir [2]) angedeuteten Gesetzmässigkeit, indem je ein saurer und ein basischer Körper paarweise zusammengehören. Da die Zahl der verfügbaren Diazokörper sehr gross und die der zu Gebote stehenden Metadioxy- und Diamidoverbindungen bedeutend ist, so eröffnet sich uns hier eine unabsehbare Reihe gelber Farbstoffe aller Schattirungen. Der Ton ihrer Färbung ist um so röther, je höher ihr Molekulargewicht ist.

Das erste Glied der Chrysoïdinreihe, das Phenylphenylenchrysoïdin, ist Diamidoazobenzol. Fragen wir nach der Stellung der Amidgruppen am Kohlenstoffkern, so ergiebt sich sofort, dass dieselben in der Metastellung an dem vom Phenylendiamin stammenden Benzolkern verblieben sein müssen. Sie auf die beiden Benzolkerne zu vertheilen, wie dies von Hofmann geschehen ist, würde eine sehr eigenthümliche molekulare Umlagerung voraussetzen. Dagegen ergiebt sich

[1]) Baeyer u. Jäger, diese Ber. VIII, S. 151.
[2]) Diese Ber., IX, S. 522.

auch bei obiger Annahme eine dreifache Möglichkeit der Stellung der beiden Amidogruppen zur Azogruppe. Die drei verschiedenen derartig

N N N
‖ ‖ ‖
N N N

NH_2 NH_2 NH_2

NH_2 NH_2 NH_2

NH_2 1. 2. 3.

gebauten Körper müssten bei der Reduction die drei verschieden Triamidobenzole erzeugen. Durch die Reduction des gewöhnlichen Chrysoïdins und durch Vergleichung der Reactionen des entstandenen Triamidobenzols mit dem asymetrischen 1, 2, 4 Triamidobenzol glaube ich die unter 1 gezeichnete Stellung der Seitenketten am Chrysoïdin als die wahrscheinlichste erkannt zu haben.

Die Darstellung des Chrysoïdins geschieht durch Vermischen einer 1procentigen Lösung eines Diazobenzolsalzes mit 10procentiger Phenylendiaminlösung, wobei ein blutrother Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoïdinsalzes in kochendem Wasser, Fällen der auf 50° erkalteten, etwa 10 procentigen Lösung mit Ammoniak, Krystallisation aus 30 procentigem Alkohol und endlich aus siedendem Wasser erhält man die reine Base in feinen, schön gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 117.5°. Dieselben sind sehr wenig löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Anilin. Das Chrysoïdin ist eine ziemlich starke Base, die indess nur mit einem Molekül Säure beständige Salze bildet. Diese lösen sich unzersetzt mit prachtvoll gelber Farbe in heissem Wasser, auf Zusatz eines grossen Säureüberschusses entstehen die schön carminroth gefärbten, zweifach sauren Salze, die indessen in festem Zustande nicht erhalten werden können. Die einfach sauren Salze krystallisiren aus ihren heissen Lösungen in zwei verschiedenen Krystallformen, die oft nebeneinander gefunden werden. Durch langsames Erkalten entstehen derbe, stark glänzende, anthracitschwarze Octaëder, die sich oft treppenförmig gruppiren. Bei raschem Erkalten, bei Gegenwart von viel Säure und bei Anwendung

gewisser Lösungsmittel entstehen lange, blutrothe, glänzende Prismen, die sich meist fächer- oder handförmig gruppiren. Je rascher sie sich bilden, desto dünner werden sie und bei sehr schnellem Erkalten gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer hochrothen, aus den eng verschlungen mikroskopisch feinen Nadeln gebildeten Gallerte. In diesen Eigenschaften sind sich das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat und Oxalat täuschend ähnlich. Das Acetat ist ein unkrystallisirbarer, grün schillernder, schwarzer, in kaltem Wasser in jedem Verhältniss löslicher Syrup. Das Chlorhydrat bildet mit Metallchloriden Doppelsalze, die meist gut krystallisiren. Das Zinkdoppelsalz fällt als krystallinischer, braunrother Niederschlag beim Zusatz einer Lösung von Zinkchlorid zu einer warmen Chrysoïdinchlorhydratlösung. Dasselbe ist in kaltem, reinen Wasser ziemlich löslich, unlöslich in einer Lösung von Zinkchlorid.

Beim Studium der Derivate des Chrysoïdins kam es mir, bei der Unbeständigkeit der zweifach sauren Salze, vor allem darauf an, durch Ersetzung von Wasserstoff in beiden Amidogruppen durch organische Radicale den thatsächlichen Beweis für die Natur des Chrysoïdins als Diamidokörper zu führen. Ich habe daher besonders darauf gesehen, dass die gesuchte Reaction sich glatt und ohne Nebenprodukte vollziehe. Bei den zu diesen Zwecken angestellten Versuchen habe ich die folgenden Körper erhalten.

Dimethylchrysoïdin. Das jodwasserstoffsaure Salz desselben entsteht durch Einwirkung von JCH_3 auf Chrysoïdin in der Wärme. Die freie Base krystallisirt undeutlich aus heissem, mit wenig Alkohol versetztem Wasser.

Dibenzylchrysoïdin. Entsteht aus Chlorbenzyl und Chrysoïdin bei 100°.

Tetramethylchrysoïdin bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Tetramethylphenylendiamin. Es scheint nicht krystallisiren zu können.

Alle diese Körper färben Seide und Wolle schön gelb und zwar um so röther, je höher ihr Molekulargewicht ist. Namentlich das Benzylchrysoïdin ist ein prachtvoll glänzender Farbstoff. Dagegen erschienen sie mir zur Lösung der erwähnten Frage weniger geeignet, weil ihre Bildung stets unter gleichzeitiger Entstehung anderer theerartiger Produkte verläuft. Dagegen bot sich mir der gewünschte Körper im

Diacetylchrysoïdin. Dasselbe wurde durch Behandeln reiner, krystallisirter Chrysoïdinbase mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, Auskochen der Reactionsmasse mit Alkohol und Rekrystallisation aus siedendem Eisessig ohne Nebenprodukte in Form orangegelber, demantglänzender, sternförmig gruppirter, kurzer, derber Prismen oder Nädelchen erhalten, die auf gewissen Flächen einen geringen, bläulichen

Dichroïsmus zeigen. Das wiederholt aus Eisessig krystallisirte Produkt schmilzt bei 250.5 und gab bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_5 . N_2 . C_6H_3 . (NHC_2H_3O)_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	64.88	65.00	64.88	65.00	64.40
H	5.40	5.87	6.10	6.00	6.01
N	18.91	—	—	—	—
O	10.81	—	—	—	—
	100.00				

Duch die Existenz dieses Körpers scheint mir das Chrysoïdin als Diamid erwiesen zu sein. Ueber die Stellung der Amidgruppen zur Azogruppe sowohl, wie unter sich, giebt der Verlauf der Reduction Aufschluss.

Reduction.

Die Anwendung milder Reductionsmittel, wie z. B. Zinkstaub und Essigsäure scheint zur Bildung von Hydrazokörpern zu führen. Es entstehen hellgelbe Lösungen, die begierig Sauerstoff, unter theilweiser Rückbildung von Chrysoïdin, verschlucken. Dagegen führt die energische Einwirkung von Zinn und Salzsäure zur endgiltigen Spaltung der Azogruppe. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreite, alkalisch gemachte Lösung gab bei der Destillation eine milchige Flüssigkeit, aus der durch wiederholte Destillation, durch Abheben des sich ausscheidenden Oeles und Rectification nahezu die theoretische Menge von Anilin erhalten werden konnte, welches durch den Siedepunkt und die üblichen Reactionen als solches erkannt wurde. Eine Probe des zur Bereitung des Chrysoïdins verwandten Anilins versiedete genau innerhalb derselben Temperaturgrenzen. Das in der Retorte gebliebene Produkt zeigte die folgenden Reactionen.

1) Es bräunte sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption und Abscheidung eines neuen, basischen, in verdünnten Säuren mit rothbrauner Farbe löslichen Farbstoffes.

2) Die angesäuerte Lösung lieferte beim Zufügen eines beliebigen Oxydationsmittels, wie Eisenchlorid, Salpetersäure, Natriumnitrit, Kaliumchromat, unter charakteristischer Rothfärbung denselben Farbstoff.

Da eine Abscheidung genügender Mengen der freien, in obiger Flüssigkeit offenbar enthaltenen Base an der grossen Oxydirbarkeit derselben scheiterte, so wurde versucht, durch Vergleichung der obigen Reactionen mit denen auf anderem Wege erhaltener Basen, die Natur des zweiten Reductionsproduktes des Chrysoïdins festzustellen. Es hat sich dabei ergeben, dass beim Phenylendiamin keine der obigen Reactionen zutraf. Dagegen zeigte eine Lösung von Triamidobenzol, die ich mir durch Reduction des aus Acetanilid durch Nitration erhaltenen Binitroanilins dargestellt hatte, eine völlige Uebereinstimmung des Verhaltens. Das nun das so erhaltene Triamidobenzol seiner

Bildung zufolge die drei Amidogruppen nur in der 1. 2. 4 Stellung enthalten kann, so ist durch die obige Uebereinstimmung auch für das Chrysoïdin die 1. 2. 4 Stellung der Azo- und beiden Amidogruppen erwiesen.

Das Diacetylchrysoïdin liefert bei der Reduction unter Abspaltung der Acetylgruppen dieselben Produkte, wie das Chrysoïdin.

Trockene Destillation.

Erhitzt man freies oder essigsaures Chrysoïdin in einer Retorte auf 150—175°, salzsaures Chrysoïdin auf 200°, die später zu erwähnende Chrysoïdinsulfonsäure auf 250° oder Diacetylchrysoïdin auf über 300°, so tritt in allen Fällen Schmelzung, Aufblähung und Schwärzung unter gleichzeitiger Destillation eines Oeles statt. Das Oel erwies sich stets als Anilin. Der Retortenrückstand als eine äusserst voluminöse Glanzkohle, aus der indessen bei der trocknen Destillation des salzsauren Salzes sich durch angesäuerten Alkohol ein rothvioletter Farbstoff ausziehen liess. Derselbe scheint mit dem weiter unten beschriebenen Chrysoïdinindulin identisch zu sein und seine Bildung ist der Einwirkung enstandenen Anilins auf noch unzersetztes Chrysoïdinsalz zuzuschreiben.

Spaltung durch Wasserzufuhr.

Behandelt man Chrysoïdin in geschlossenen Röhren bei einer Temperatur von 150—160° mit verdünnter Salzsäure, so tritt unter Wasseraufnahme eine sehr vollständige und durchgreifende Zerklüftung des Moleküls statt, die in ihrem Verlaufe an das Verhalten der Diazoverbindungen zum Wasser erinnert.

Beim Oeffnen der Röhren entweicht ein Gas in geringer Menge; dasselbe ist Stickstoff. Der Röhreninhalt ist schwärzlich; mit viel Wasser verdünnt und destillirt liefert er ein Destillat, aus dem grosse Mengen von Phenol abgeschieden wurden, welches durch seine empfindliche Chlorkalkreaction, sowie durch Ueberführung in Picrinsäure erkannt wurde. Der Retortenrückstand bildet eine braunrothe Lösung eines Farbstoffes, der allem Anschein nach mit dem durch Oxydation des Triamidobenzols entstehenden identisch ist. Nach seiner Ausfällung durch Alkalien lässt sich noch Ammoniak in der Mutterlauge nachweisen. Eine Zersetzungsgleichung aufzustellen, ist natürlich bei dem vollständigen Mangel an Kenntniss des erwähnten rothen Farbstoffs, unmöglich. Doch scheint diese glatte Zersetzung eine verhältnissmässig einfache Constitution für den obigen Farbstoff anzudeuten.

Einwirkung von Amiden.

Wie alle Amidoazokörper erzeugt das Chrysoïdin in Berührung mit aromatischen Amiden neue Farbstoffe aus der zahlreichen Gruppe

der Induline [1]) und wird so zur Muttersubstanz einer neuen Reihe von Farbstoffen. Dargestellt ist bis jetzt das Einwirkungsprodukt des Anilins, ein schmutzig violetter Körper, allem Anschein nach identisch mit dem aus den Rückständen der trocknen Destillation des salzsauren Salzes darstellbaren Farbstoff.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Das Chrysoïdin scheint unter Umständen eine Diazoverbindung bilden zu können. Dieselbe ist so zersetzlich, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Stickstoffentwickelung die Abscheidung einer humusartigen Substanz beginnt, die sich beim Stehenlassen oder Erwärmen in einiger Zeit beendet. Ganz ebenso verhält sich die Diazoverbindung des Metaphenylendiamins. In beiden Fällen lassen sich aus den Filtraten vermittelst Aether Spuren eines gelben Oeles ausschütteln, dessen nähere Untersuchung unterblieb.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Eine Lösung von Chrysoïdin in concentrirter Schwefelsäure lässt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade beim Eingiessen in kaltes Wasser einen voluminösen Niederschlag fallen, der abfiltrirt, ausgewaschen und in Ammoniak gelöst wird. Setzt man zu der siedenden Lösung Chlorbarium so krystallisirt beim Erkalten das Bariumsalz der Chrysoïdinsulfonsäure in prachtvollen, goldglänzenden, braunen Krystallschuppen. Durch Krystallisation aus siedendem Wasser kann dieses Salz leicht rein erhalten werden. Es ist krystallwasserfrei; eine Bariumbestimmung zeigte die Richtigkeit der angenommenen Formel

$$(C_{12}H_{11}N_4SO_3)_2Ba$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	19.05	18.80

Aus diesem Salze können durch Wechselzersetzung eine Anzahl anderer Salze erhalten werden.

Das Natriumsalz ist leicht löslich und krystallisirt in musivgoldähnlichen Schuppen, die sich auch beim Uebergiessen der freien Säure mit concentrirter Natronlauge abscheiden.

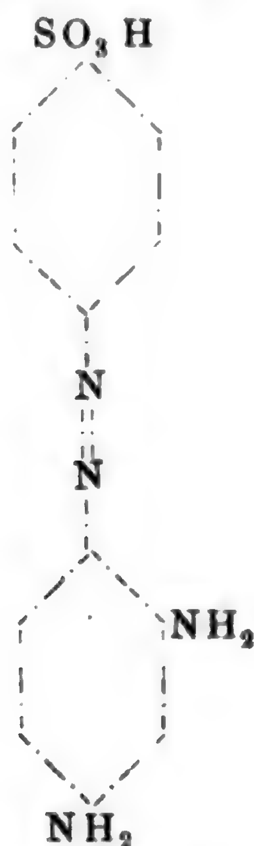
Das Kupfersalz fällt in der Kälte als braunrother Niederschlag, der beim Kochen dunkelroth und krystallinisch wird. Es ist völlig unlöslich.

Das Eisenoxydsalz bildet gelbbraune, gelatinöse Flocken.

Versetzt man eine Lösung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Salzsäure so fällt die freie Chrysoïdinmonosulfosäure

[1]) Als Induline bezeichne ich nach dem Vorgange Hrn. Caro's alle durch Einwirkung aromatischer Amine auf salzsaure Amidoazokörper entstehenden meist blauen oder violetten Farbstoffe.

als dunkelbrauner Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit ohne sich wesentlich zu lösen, sich in Krystalle verwandelt. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet sind sie roth, metallglänzend und dem amorphen Phosphor im Aussehen sehr ähnlich. Die Chrysoïdinsulfonsäure besitzt indess noch basische Eigeschaften, sie ist in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich löslich. In concentrirter Salzsäure löst sie sich mit prachtvoll carminrother Farbe. Ueber die Constitution der Säure giebt ihr Verhalten bei der Reduction Aufschluss. Nach dem Entzinnen des Reductionsproduktes wurde dasselbe leicht alkoholisch gemacht und destillirt. In den Destillaten konnten kaum Spuren von Anilin nachgewiesen werden; dasselbe war in wesentlicher Menge nicht entstanden. Daraus lässt sich schliessen, dass die Sulfogruppe an dem aus dem Anilin stammenden Benzolkern angelagert war, höchst wahrscheinlich in der Parastellung, woraus sich folgende Formel ergiebt:



Bei der trocknen Destillation treten unter Verkohlung der Hauptmasse geringe Mengen von Anilin auf.

Essigsäureanhydrid wirkt bei 100⁰ nicht ein; ebensowenig Anilin bei der Siedetemperatur desselben.

Die Chrysoïdinsulfosäure ist ebenso wie ihre Muttersubstanz ein hübscher Farbstoff, wenn auch die damit erzielten Nuancen mehr ins Bräunliche spielen. Ihre Tendenz bei der Avivage der damit gefärbten Stoffe Säure aufzunehmen und allmälig wieder zu verlieren, steht ihrer allgemeinern Anwendung entgegen. Die Doppelnatur ihrer salzbildenden Eigenschaften, weit davon entfernt die färbende Kraft des Chromophors zur Geltung zu bringen, tritt derselben vielmehr hindernd entgegen.

Anilingelb, Chrysoïdin, Phenylenbraun sind aufsteigende Glieder einer Reihe. Allen ist der Chromorphor — N ≡ N — gemeinsam und wenn die färbende Kraft nur von diesem abhinge, so müssten sie als Farbstoffe gleichwerthig sein. Dies sind sie nicht: sie sind nicht nur in ihrer Nuance verschieden, sondern auch in ihrer Concentration. Mit der gleichen Menge Chrysoïdin kann man doppelt so viel Seide auf eine gewisse Farbentiefe färben, als mit einer bestimmten Menge Amidoazobenzol. Und Phenylenbraun zeigt im reinen Zustande ungefähr die dreifache tinctoriale Kraft. Es geht daraus hervor, dass für verschiedene Farbstoffe, die gleichen Gruppen angehören, die tinctoriale Kraft im Verhältniss zu den salzbildenden Eigenschaften steht, dass dagegen der Farbenton in einer bestimmten Richtung sich mit dem Molekulargewicht ändert.

Star Works, Brentfort 31. März 1877.

---

169. R. Nietzki: Ueber amidirte Azoverbindungen der Toluylreihe.

(Eingegangen am 11. April.)

Dem Amidoazobenzol (Amidodiphenylimid von Griess und Martius) entsprechende Toluylderivate waren bisher noch nicht beschrieben, obwohl einzelne derselben dem Fabriktechniker schon hie und da durch die Hände gegangen sein mögen.

Versuche der HH. A. W. Hofmann und A. Geyger[1]), die dem Paratoluidin entsprechende Verbindung darzustellen, hatten nur immer zu dem isomeren Diazoamidotoluol geführt.

Ich war bei meinen eigenen Versuchen nicht glücklicher, so lange ich von Paratoluidin ausging, ein ganz anderes Verhalten zeigte in dieser Hinsicht jedoch das Orthotoluidin.

Leitet man durch die auf einer gesättigten Kochsalzlösung schwimmende Base einen mässig raschen Strom salpetriger Säure, so wird das Gas lebhaft absorbirt und in kurzer Zeit ist das Toluidin in ein tiefbraunes, dickflüssiges Oel verwandelt.

Man überlässt dasselbe einige Stunden sich selbst, wäscht es dann mit Wasser, und zur Entfernung von etwas gebildetem Kressol mit verdünnter Natronlauge, und kocht es schliesslich wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus.

Aus den heissfiltrirten Auszügen scheiden sich, namentlich wenn man denselben noch etwas concentrirte Salzsäure zusetzt, reichliche Mengen silberglänzender Krystallblättchen aus, welche das Chlorhydrat des entsprechenden Amidoazotoluols sind.

---

[1]) Diese Berichte V, S. 475.

Dasselbe wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt, und schliesslich durch Abwaschen mit Ammoniak die Base daraus in Freiheit gesetzt.

Sie schied sich in Gestalt eines gelbbraunen, in kurzer Zeit krystallinisch erstarrenden Oels ab.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde dieselbe in Gestalt dünner, goldglänzender Blättchen erhalten, aus unverdünntem Alkohol konnten dagegen grössere, tafelförmige Krystalle erzielt werden, welche, von dunkelgelber Farbe, einen prachtvoll blauen Flächenschimmer zeigten.

Der Körper schmilzt fast genau bei 100° C. Einmal geschmolzen bleibt er lange im Zustande der Ueberschmelzung. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{15}N_3$.

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C	74.66	74.75	74.57
H	6.66	7.17	6.86
N	18.67	—	—
	100.0.		

Versuch II bezieht sich auf eine nochmals umkrystallisirte Substanz.

In seinem sonstigen Verhalten zeigt das Amidoazotoluol mit dem Amidoazobenzol viel Aehnlichkeit. Wie dieses bildet es schon durch Wasser zersetzbare Salze. Die sauere Lösung derselben ist gleichfalls schön roth gefärbt, zeigt jedoch einen mehr gelblichen Ton. Die Salze selbst zeigen jedoch im trockenen Zustande nicht den stahlblauen Schimmer der Benzolverbindung, ihre Farbe ist vielmehr ein blasses Orangegelb.

Das Chlorhydrat bildet dünne, langgestreckte Täfelchen, die sich gewöhnlich krummbiegen.

Bei 100° verliert es Salzsäure, im Vacuum getrocknet zeigt es die der Formel $C_{14}H_{15}N_3HCl$ entsprechende Zusammensetzung.

Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
13.57 Cl	13.75	13.52 Cl

Es löst sich schwierig in kaltem, etwas leichter in heissem, salzsäurehaltigen Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Durch reines Wasser wird es zersetzt.

Das Chlorplatinat ist ziemlich beständig, es wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit wässerigem Platinchlorid in Gestalt feiner, brauner Täfelchen erhalten, die sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Bei 100° getrocknet entspricht es der Formel $(C_{14}H_{15}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$.

	Theorie.	Versuch.
Pt	22.88	22.71.

Das Nitrat ist dem Chlorhydrat ähnlich. Das Sulfat zeichnet sich auch hier durch viel geringere Löslichkeit aus.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit wässeriger Silbernitratlösung, so scheiden sich goldgelbe Blättchen eines Silbersalzes aus. Die Verbindung ist jedoch sehr loser Natur, und verschiedene Silberbestimmungen ergaben keine constante Zahl.

Da nach Kekulé's Untersuchungen das Diazoamidobenzol durch blosse Berührung mit Anilinsalzen in das isomere Amidoazobenzol übergeführt wird, so liegt der Gedanke nahe, dass das Diazoamidotoluol mit Toluidinsalzen eine ähnliche Umwandlung erleide.

Die Diazoverbindung lässt sich sehr bequem nach einer von V. Meyer und Ambühl[1]) für das Diazoamidobenzol gegebenen Vorschrift darstellen. 2 Theile Paratoluidin und 1 Theil Amylnitrit werden in 8—10 Theilen Aether gelöst und an einem mässig warmen Ort der Verdunstung überlassen. Man erhält einen Brei von gelben Krystallnadeln, welche, mit kaltem Alkohol gewaschen, das Diazoamidotoluol im Zustande der Reinheit darstellen.

Bringt man diesen Körper in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Paratoluidin zusammen, so findet allerdings eine Zersetzung statt, dieselbe scheint jedoch nicht im angedeuteten Sinne zu verlaufen.

War das angewandte Paratoluidin völlig rein, so erhält man auf Zusatz von Säure zu der Reactionsmasse keine Spur der für die Salze der übrigen Amidoazoverbindungen charakteristischen rothen Färbung.

Ganz anders gestalten sich die Erscheinungen, wenn man den Körper mit einem Orthotoluidin- oder einem Anilinsalz in Berührung bringt. Hier gelingt es mit grosser Leichtigkeit, Körper zu erzeugen, die vollkommen den Charakter der Amidoazoverbindungen besitzen. Offenbar wird hier Paratoluidin eliminirt, und ein Orthotoluidin- oder Anilinrest tritt in die Verbindung ein. Der im ersteren Fall entstehende Körper kann als Orthoamidoparaazotoluol

$$\overset{p}{C_7H_7} - N = N - \overset{o}{C_7H_6(NH_2)}$$

der im zweiten Fall gebildete als Amidobenzolparaazotoluol

$$\overset{p}{C_7H_7} - N = N - C_6H_4(NH_2)$$

betrachtet werden.

Die Schwierigkeit der Nomenclatur ist hier nicht zu verkennen. Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht in folgender Weise: Man übergiesst die Diazoverbindung mit der 8—10fachen Menge Alkohol und fügt etwas mehr als die theoretische Menge des Chlorhydrats

[1]) Diese Berichte VIII, S. 1074.

der entsprechenden Base hinzu. Gewöhnlich erwärmt sich das Gemisch von selbst etwas und es tritt schwache Stickstoffentwickelung auf. Sobald letztere vorüber und die Krystalle der Diazoverbindung verschwunden sind, was gewöhnlich innerhalb 4—5 Stunden der Fall ist, thut man wohl, den Process zu unterbrechen, da sonst leicht Harzbildung eintritt.

Man fügt zu der tiefgelbbraunen Flüssigkeit eine grössere Menge verdünnter Salzsäure und kocht bis zur Verjagung des Alkohols und etwas gebildeten Kressols.

Das aus den rothen Lösungen beim Erkalten krystallisirende Chlorhydrat wird wie das der vorigen Verbindung gereinigt und mit der daraus abgeschiedenen Base im Uebrigen wie oben verfahren.

Das durch Einwirkung von Orthotoluidin erhaltene Orthoamidoparaazotoluol

$$\overset{p}{C_7} H_7 - N = N - C_7 H_6 (\overset{o}{N} H_2)$$

ist im freien Zustande der reinen Orthobase sehr ähnlich. Die tafelförmigen Krystalle zeigen jedoch weniger von dem schönen Dichroïsmus der letztern.

Der Schmelzpunkt liegt bei 127—128° (uncorr.) stimmt also fast mit dem des Amidoazobenzols überein (nach Griess und Martius 130°, nach G. Schmidt 127.4°.)

Auch in seinen sonstigen Eigenschaften näherte sich der Körper mehr dem Amidoazobenzol. Die Salze zeigen denselben stahlblauen Glanz und ihre sauere Lösung ist mehr carmoisinroth gefärbt.

Die Analyse der Base bestätigte die obige Formel.

	Theorie.	Versuch.	
	$C_{14} H_{15} N_3$	I.	II.
C	74.66	74.77	74.93
H	6.66	7.06	6.93
N	18.67	—	—
	100.0.		

Das Chlorhydrat bildet zinnoberrothe Nadeln mit stahlblauem Reflex. Im Vacuum getrocknet, entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_{14} H_{15} N_3 HCl$.

	Theorie.	Versuch.
Cl	13.57	13.54.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist es seinem Isomeren völlig ähnlich.

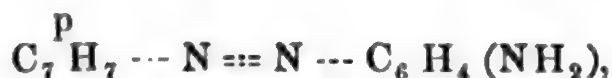
Das Chlorplatinat bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche, violett schimmernde Nadeln. Bei 100° getrocknet hielten sie noch circa 5 pCt. Wasser zurück, welches erst bei 130° entwich.

Das wasserfreie Salz entspricht der Formel

$$(C_{14} H_{15} N_3 . HCl)_2 Pt Cl_4.$$

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Pt	22.88	22.87	22.86.

Die übrigen Salze sind dem Chlorhydrat ähnlich, mit Ausnahme des gleichfalls viel schwerer löslichen Sulfats. — Amidobenzolpara-azotoluol



$$\overset{p}{C_7 H_7} - N = N - C_6 H_4 (NH_2),$$

durch Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf Paradiazoamidotoluol dargestellt, ist fast die schönste der hier beschriebenen Verbindungen.

Die Base krystallisirt in zolllangen, dunkelgelben Nadeln mit prachtvoll blauem Schimmer. Sie schmilzt bei 147° (uncorr.). Die Analyse bestätigt die obige Formel.

	Theorie. $C_{13} H_{13} N_3$	Versuch.
C	73.93	74.01
H	6.16	6.43
N	19.90	—
	100.0.	

Das Chlorhydrat bildet rosenrothe, rhombische Täfelchen mit perlmutterartigem Glanz. Im Vacuum getrocknet, entspricht es der Formel $C_{13} H_{13} N_3 HCl$.

	Theorie.	Versuch.
Cl	14.34	14.69.

Das Platinsalz bildete feine, braune Nadeln die ebenfalls erst bei 130° völlig trocken wurden.

	Theorie. $(C_{13} H_{13} N_3 . HCl)_2 PtCl_4$	Versuch.
Pt	23.67.	23.31.

Der Körper giebt ausserdem ein beständiges und für die Analyse gut geeignetes Silbersalz. Dasselbe scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit wässeriger Silbernitratlösung in Gestalt goldgelber Schuppen aus.

Bei 100° getrocknet entspricht seine Zusammensetzung der Formel

$$(C_{13} H_{13} N_3)_2 AgHO.$$

	Theorie.	Versuch.
Ag	19.74	19.50.

Es bleibt hier noch übrig, das Metatoluidin in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen. Bis jetzt hat es mir noch an dem nicht leicht zu beschaffenden Material gefehlt.

Aus den bisherigen Versuchen scheint nun hervorzugehen, dass das Paratoluidin nicht im Stande ist, in diesen Verbindungen als amidirte Gruppe zu fungiren.

Der Grund dafür wäre nicht schwer einzusehen.

Nach den Untersuchungen von Martius[1]) und Griess, sowie nach denen von G. Schmidt[2]) bildet sich bei Reduction von Amidoazobenzol das β-Phenylendiamin von Hofmann, dem nach neueren Untersuchungen allgemein die Parastellung zugeschrieben wird.

Der Umstand, dass das Amidoazobenzol beim Oxydiren reichlich Chinon bildet, spricht ferner dafür, dass in dem amidirten Rest die Amidogruppe zur Azogruppe in der Parastellung steht.

Da nun im Paratoluidin die zweite Parastelle durch die Methylgruppe besetzt ist, so wird es kaum derartige Verbindungen eingehen können.

Ich muss hier bemerken, dass es mir nicht gelingen wollte, aus dem Orthotoluidin die entsprechende Diazoamidoverbindung darzustellen.

Wurde dasselbe in der Kälte mit Amylnitrit behandelt, so bildete sich ein gelbbraunes Oel, aus dem selbst bei längerem Stehen nichts krystallisirte. Das Verhalten gegen Säuren zeigte, dass hier schon zum grössten Theil die Amidoazoverbindung vorlag, die gleichzeitige Entwickelung von Stickgas und Kressol liess jedoch auch auf das Vorhandensein eines Diazokörpers schliessen.

Ich unternahm diese Arbeit hauptsächlich, weil dieselbe in naher Beziehung zur Constitutionsfrage des Rosanilins steht.

Schon bei Entdeckung des Amidoazobenzols hatten die HH. Griess und Martius[3]) durch Einwirkung von Anilinnitrat auf dasselbe einen blauen Farbstoff erhalten, der später von den HH. A. W. Hofmann[4]) und A. Geyger näher untersucht und seitdem unter dem Namen Azodiphenylblau bekannt ist.

Da dem Azodiphenylblau die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ zukommt, so lag es nahe, dasselbe als Homolog des Rosanilins aufzufassen. Die HH. Hofmann und Geyger wiesen bereits darauf hin, dass aus Amidoazotoluol und einem Anilinsalz wahrscheinlich Rosanilin darzustellen sein würde.

Diese Voraussicht gewann noch mehr an Wahrscheinlichkeit durch die Arbeit der HH. v. Dechend und Wichelhaus,[5]) welche das Azodiphenylblau durch Einwirkung von Nitrobenzol auf reines Anilin darstellten, während bei Gegenwart von Toluidin bekanntlich Rosanilin gebildet wird.

Da nach Rosenstiehl die verschiedenen Toluidine verschieden isomere Rosaniline bilden, so war hier die Bildung von solchen vor-

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. 1866. 132.
[2]) Zeitschr. f. Ch. 1869. 417.
[3]) Monatsberichte d. Akademie 1865. S. 640.
[4]) Diese Berichte V. S. 472.
[5]) Diese Berichte VIII. 1609.

auszusehen, einmal bei Einwirkung der verschiedenen Amidoazotoluole auf Anilin und das andere Mal bei Einwirkung des Amidoazotoluolbenzols auf die verschiedenen Toluidine.

Wider Erwarten wurde jedoch bei keiner dieser Reactionen Rosanilin gebildet.

Die reine Orthotoluolverbindung gab beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat und Alkohol auf 160° einen rothen Farbstoff. Wenige Versuche reichten jedoch aus, um denselben als vom Rosanilin völlig verschieden zu charakterisiren.

In seinem Verhalten nähert er sich vielmehr dem Magdalaroth und dem Saffranin. Er löst sich mit rother Farbe in Wasser, aus dieser Lösung lässt sich jedoch durch verdünnter Alkalilauge die Base nicht fällen.

Während Rosanilin durch concentrirte Salzsäure entfärbt wird, löst sich der vorliegende Körper darin mit tiefblauer Farbe. Durch Wasserzusatz wird das ursprüngliche Roth wieder hergestellt.

Die Para-Orthoverbindung gab mit Anilinchlorhydrat ein röthliches Violett. Diesem sehr ähnlich ist der aus der Toluolbenzolverbindung mit Orthotoluidin erzeugte Körper. Mit Paratoluidin erzeugt dieses dagegen einen blauvioletten Farbstoff.

Nach den vorliegenden Analogien ist es wohl kaum zu bezweifeln, dass alle diese Körper Isomere des Rosanilins sind. Gleichzeitig glaube ich jedoch aus diesen Thatsachen schliessen zu können, dass das Rosanilin nicht dieser Reihe angehört.

Alle die hierher gehörigen Verbindungen zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen reducirende Agentien. Kocht man sie beispielsweise mit Zinkstaub, so tritt die Erscheinung ein, auf welche Hr. Hofmann beim Naphtalinroth den bekannten schönen Vorlesungsversuch gegründet hat. Die Flüssigkeit wird entfärbt, färbt sich jedoch bei Berührung mit der Luft augenblicklich wieder.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das Saffranin, das Manveïn und das Chrysanilin.

Während hier die Oxydation eine glatte ist, gelingt es nicht, das Leucanilin wieder glatt in Rosanilin überzuführen. An der Luft oxydirt sich dasselbe nur sehr wenig. Durch Sauerstoff übertragende Agentien, wie Thierkohle, Platinchlorid oder Chromsäure erhält man zwar rothgefärbte Flüssigkeiten, wenn man jedoch das kolossale Färbevermögen des Rosanilins in Rechnung bringt, müssen die davon gebildeten Mengen als verschwindend klein betrachtet werden.

Dieses Verhalten, welches dem Rosanilin und seinen Derivaten eine fast isolirte Stellung in der Reihe der Benzolforbstoffe anweist, darf wohl kaum als zufällig angesehen werden, sondern deutet offenbar auf eine Verschiedenheit der Constitution. Vielleicht darf man annehmen, dass alle Körper, welche das obige Verhalten zeigen, zwei

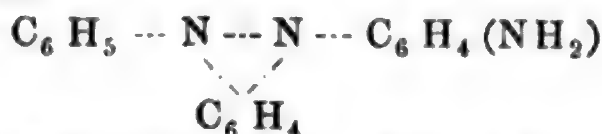
Stickstoffatome in der den Azoverbindungen zukommenden Bindung enthalten, während nach Gräbe und Caro im Rosanilin nur Amid- und Imidgruppen vorhanden sind.

Ueber eine nähere Untersuchung der obigen Farbstoffe, welche im Gange ist, hoffe ich der Gesellschaft in einiger Zeit Mittheilung machen zu können.

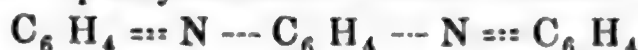
Ein sicherer Schluss auf die Constitution dieser Körper lässt sich vorläufig noch nicht ziehen.

Die Annahme, dass beispielsweise bei Bildung des Azodiphenylblaus die Phenylgruppe ein Wasseratom des vorhandenen Ammoniakrestes ersetzt, ist an sich wenig wahrscheinlich, wird aber völlig unhaltbar durch die von v. Dechend und Wichelhaus beobachtete Thatsache, dass die Verbindung beim Erhitzen Ammoniak abspaltet, und in die als Triphenylendiamin beschriebene Base übergeht.

Andererseits wäre es wahrscheinlicher, dass eine Phenylengruppe zwischen die doppelt gebunden Stickstoffatome tritt und ein Körper von der Constitution



entstände. Dem Triphenylendiamin würde alsdann die Formel



zukommen.

Vor Allem bleibt hier auszumachen, wieviel vertretbare Wasserstoffatome in diesen Körpern vorhanden sind. Nach der obigen Constitutionsformel dürften dieses nur zwei sein.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

170. J. H. van't Hoff: Die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntniss der Esterbildung.

(Eingegangen am 11. April.)

Da man sich in den letzteren Jahren mehrfach mit der sogenannten Geschwindigkeit einer chemischen Reaction [1]) beschäftigt hat, ist es vielleicht zeitgemäss hier eine Frage zu erörtern, die im nächsten Zusammenhang damit steht, und deren Lösung von mathematischer Seite her etwas überaus Elegantes hat. Es handelt sich namentlich um die ausgedehnte Arbeit von Berthelot und Péan de St. Giles [2])

[1]) Siehe u. A. Berthelot. Ann. Chim. Phys. (3) LXVI. 110. Harcourt und Esson. Journ. Chem. Soc. (2) V. 460. Lemoine. Ann. Chim. Phys. (4) XXVII. 289. Williamson. Roy. Soc. Proc. XVI. 72. Hurter. Chem. News. XXII. 193. Boguski. Diese Berichte IX. 1646.

[2]) Ann. Chim. Phys. (3) LXV. 385; LXVI. 5; LXVIII. 225.

wodurch unter möglichst verschiedenen Umständen bestimmt wurde, welcher Theil einer Säure beim Zusammenbringen mit einer gewissen Menge Alkohol in Ester überführbar ist. Damit ist dann gleichfalls die Frage gelöst, welcher Theil eines Alkohols unter Einwirkung einer bestimmten Säuremenge der Esterbildung fähig ist. Jedoch wurden die Versuche noch weiter ausgedehnt und sogar ermittelt in welcher Weise die gebildete Estermenge von im voraus der Mischung zugesetztem Wasser beeinflusst wird. Sodann noch wie die Verhältnisse sich gestalten, wenn im letztern Fall das Wasser durch die sich in der Mischung bildende Ester zersetzt wird.

Die mathematische Betrachtung dieses Problems hat etwas Anziehendes, weil sich aus den Beobachtungen ergab, dass eine einfache Lösung für alle Fälle möglich ist. Diese Ergebnisse sind kurz im Folgenden zusammengefasst.

1) Innerhalb gewisser Grenzen ist die im Maximum gebildete Estermenge von der Temperatur unabhängig.

2) Die verschiedenen Säuren verhalten sich annähernd gleich, m. a. W. wenn man von zwei Säuren gleiche Molekülzahlen mit derselben Alkoholmenge zusammenbringt, ist von beiden derselbe Theil zur Esterbildung fähig. Ebenso verhalten sich die verschiedenen Alkohole [1]).

3) Alkohol und Säure verhalten sich annähernd gleich, m. a. W. wenn man einerseit eine gewisse Zahl Säuremoleküle mit einer z. B. doppelten Alkoholmenge zusammenbringt, sodann, dieselben Verhältnisse wählend, statt der Säure Alkohol, statt des Alkohols Säure nimmt, so wird im erstern Fall von der Säure ein gleicher Theil in Ester umgebildet, wie im letztern vom Alkohol.

4) Eine von Anfang an zugesetzte Menge Ester beeinflusst die Neubildung dieses Körpers in annähernd gleicher Weise wie ein entsprechend grosser Wasserzusatz.

5) Die im Maximum gebildete Estermenge ist unabhängig von einem der Mischung zugesetzten neutralen Körper z. B. Aceton, m. a. W. sie ist unabhängig von dem durch die Mischung eingenommenen Gesammtvolumen.

Die Esterbildung lässt sich, eine einfache Annahme zu Grunde legend, durch eine Gleichung darstellen, welche nicht nur obige Ergebnissen genügt, sondern auch sämmtliche Beobachtungszahlen enthält, und dieselben unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt bringt.

Die Annahme ist einfach die, dass die Geschwindigkeit einer Reaction proportional dem Produkt der gegenseitig einwirkenden Molekülzahlen (P,Q), umgekehrt proportional dem Gesammtraum (V)

[1]) Es sind hier nur einbasische Säuren und einatomige Alkohole gemeint.

ist. Diese Annahme lässt sich durch eine einfache Gleichung wiedergeben:

$$v = \frac{d\,.\,u}{d\,.\,t} = c\,.\,\frac{PQ}{V}$$

Die Bedeutung der Constante c ergiebt sich durch die Gleichung $c = v$ für den Fall $P = Q = V = 1$; sie ist also die Geschwindigkeit der Reaction (die Zahl im Zeitelemente gebildeter Moleküle des Reactionsprodukts), wenn von den einwirkenden Molekülen die Mengeneinheit in der Raumeinheit zusammengebracht werden. Boguski nennt sie Proportionalcoefficient; ich möchte dafür den Namen Einwirkungscoefficient vorschlagen.

Bei der Esterbildung finden nun neben einander zwei Reactionen statt:

Die in der Flüssigkeit vorhandene Säure und der Alkohol sind im Begriff Ester zu bilden:

$$Z.OH + A.OH = Z.O.A + H_2O$$

während die schon gebildete Ester- und Wassermenge eine Reaction im umgekehrten Sinne veranlassen:

$$Z.O.H + H_2O = Z.OH + A.OH.$$

Wählt man jetzt zur Anwendung der gemachten Annahmen bestimmte Mengen:

Wird z. B. die Zahl der einwirkenden Säuremoleküle als Einheit genommen, sodann eine Alkohol- und Wassermenge resp. k und q (in derselben Einheit ausgedrückt) zugesetzt und haben sich in dieser Mischung allmählig u-Estermoleküle gebildet, so enthält die Flüssigkeit in diesem Momente folgende Molekülzahlen:

Säure	$1 - u$	Alkohol	$k - u$
Ester	u	Wasser	$q + u$.

Die Geschwindigkeit der Esterbildung wird also bedingt durch die Gleichung:

$$\frac{d\,.\,u_1}{d\,.\,t} = c_1\,\frac{(1-u)(k-u)}{V}$$

die Geschwindigkeit der Esterzersetzung durch:

$$\frac{d\,.\,u_2}{d\,.\,t} = c_2\,\frac{u\,(q+u)}{V}$$

darin bezeichnen c_1 und c_2 die Einwirkungscoefficienten von Alkohol und Säure einerseits, Ester und Wasser andererseits.

Die Totalgeschwindigkeit der Esterbildung wird somit:

$$\frac{d\,.\,u}{d\,.\,t} = \frac{d\,.\,u_1}{d\,.\,t} - \frac{d\,.\,u_2}{d\,.\,t} = c_1\,\frac{(1-u)(k-u)}{V} - c_2\,\frac{u\,(q+u)}{V}.$$

Da die Geschwindigkeit der Esterbildung allmählig kleiner wird, die entgegengesetzte Reaction aber fortwährend wächst, so tritt eine

Maximalbildung, eine Reactionsgrenze ein. Die dabei entstandene Estermenge wird gegeben durch den Werth von u in obiger Gleichung für den Fall $\frac{d\,.\,u}{d\,.\,t} = o$, also durch:

$$c_1 \frac{(1-u)(k-u)}{V} - c_2 \frac{u(q+u)}{V} = o$$

oder einfacher:

$$c_1 (1-u)(k-u) = c_2 u (q+u). \qquad (1)$$

Dies ist die Gleichung, durch die, C_1 und C_2 als bekannt vorausgesetzt, die Grenzwerthe in den möglichst verschiedenen Fällen ermittelbar sind. Ich gebe ihr daher den Namen Grenzgleichung.

Zur Feststellung der Coëfficienten werde ich diejenige Versuchsreihe benutzen, welche durch die grosse Beobachtungszahl am meisten Zutrauen verdient. Wiederholte Bestimmungen machten namentlich Berthelot und Péon de St. Giles beim Zusammenbringen von Alkohol und Säure an und für sich im Molekularverhältniss und fanden, dass sich dabei im Mittel ohne erhebliche Schwankungen 66,6 pCt., d. i. $\frac{2}{3}$ von beiden in Ester verwandeln.[1]) Daraus ergiebt sich, dass der Werth von u in der Grenzgleichung falls $k = 1$ und $q = o$, gerade $\frac{2}{3}$ ist, also:

$$c_1 \left(1 - \frac{2}{3}\right) \left(1 - \frac{2}{3}\right) = c_2 \left(0 + \frac{2}{3}\right) \frac{2}{3} \text{ oder } \quad c_1 = 4 c_2 \text{ [2])} \qquad (2)$$

Die Grenzgleichung gestaltet sich durch Einführung dieser Werthe in äusserst einfacher Form um:

$$4\ (1-u)(k-u) = u(q+u) \qquad (3)$$

Dem speciellen Zahlvergleich werde ich einige allgemeine Betrachtungen dieser Gleichung vorausschicken.

1) Der Werth k bezieht sich auf den Alkohol, u auf die in Ester verwandelte Säuremenge; da sich aber (siehe oben) Säure ganz wie Alkohol verhält, ist obige Gleichung in der nämlichen Form anwendbar, wenn u sich auf den in Ester verwandelten Alkoholtheil, k sich auf die Säure bezieht.

2) Der Werth q, die von Anfang her zugesetzte Wassermenge, kann ohne Aenderung der Grenzgleichung auf Esterzusatz bezogen werden, da letzterer sich (siehe oben) der Neubildung von Ester gegenüber ganz wie Wasser verhält.

---

[1]) Ich möchte hier bemerken, dass also zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser eine Gleichgewichtsformel besteht von der höchst einfachen Form:

$$3\,(A\,.\,OH) + 3\,(Z\,.\,OH) = 2\,(A\,.\,OZ) + (A\,.\,OH + H_2O) + (Z\,.\,OH + H_2O)$$

[2]) Es ist merkwürdig die chemische Bezeichnung dieser Gleichung zu erforschen; wörtlich ergiebt sie: Wenn man in der Raumeinheit eine gewisse Zahl Säuremoleküle und eine entsprechende Alkoholmenge zusammenbringt, anderseits in demselben Raum gleiche Quantitäten Ester und Wasser, so ist im ersteren Falle die Reactionsgeschwindigkeit gerade das vierfache von derjenigen im letzteren.

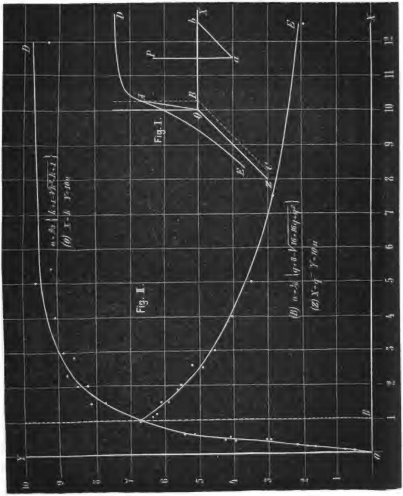


Fig. I.
Fig. II.

3) Es ist wichtig in obiger Gleichung einige Werthe von u zu bestimmen, bei Maximal- und Minimalgrössen von k und q.

a. Giebt man der Gleichung eine abgeänderte Form:

$$4(1-u)\left(1-\frac{u}{k}\right)=\frac{u(q+u)}{k}$$

so erhält man für $k=\infty$ $4(1-u)=o$ somit $u=1$ m. a. W. bringt man eine gewisse Säuremenge mit einer unbegrenzten Alkoholquantität zusammen, so wird alle Säure in Ester umgebildet. Dasselbe gilt sebstverständlich jetzt auch für Alkohol, unbegrenzten Säuremengen gegenüber.

b. Die ursprüngliche Form der Grenzgleichung:

$$4(1-u)(k-u)=u(q+u)$$

ergiebt für $k=o$ $4u(1-u)=u(q+u)$ also $u=o$ m. a. W. ohne Alkoholzusatz wird aus Säure, ohne Säurezusatz aus Alkohol kein Ester gebildet.

c. Giebt man der Gleichung folgende Form:

$$u=\frac{4(1-u)(k-u)}{q+u}$$

so erhält man für $q=\infty$ $u=o$ m. a. W. ein unbegrenzter Wasserzusatz macht alle Esterbildung unmöglich. Dasselbe gilt auch (siehe oben) für einen unbegrenzten Esterzusatz.

Auch Berthelot und Péon de St. Giles kommen durch direkte Beobachtungen zu diesen Schlüssen.

Zum speciellen Zahlvergleich verfuhr ich in folgender Weise.

Durch Lösung der Grenzgleichung ergiebt sich für u der Werth:

$$u=\tfrac{1}{6}\left[4(k+1)+q-\sqrt{16(k^2-k+1)+8q(k+1)+q^2}\right] \quad (4)$$

Sämmtliche darin ausgedrückten Werthe von u lassen sich geometrisch darstellen. Wählt mann sich namentlich ein Coordinatensystem im Raum (Fig. I) OX, OY und OZ, und bezeichnet man durch Punkte die zusammengehörigen Werthe von u, k und q, z. B. für $P: aP=y=u$, $Ob=u=h$ und $ab=y=q$, so bilden sämmtliche Punkte eine Ebene, welches sich in einem Octand erstreckt, und ein treues Bild der Grenzgleichung giebt, weshalb ich dieselbe Grenzebene genannt habe.

Zum Vergleich von Theorie und Thatsache wär es jetzt wohl am schönsten eine Zeichnung dieser Ebene zu geben, und die Beobachtungen ebenfalls durch in gleicher Weise construirte Punkte zu veranschaulichen. Dagegen erheben sich Schwierigkeiten technischer Art.

Deshalb habe ich mich mit zwei Schnitten der Grenzebene begnügt (Fig. II), grado aber diejenigen gewählt, in denen die grösste Zahl von Beobachtungen zusammentreffen:

Die Linie OAD ist, wie auch Figur I angiebt, der Durchschnitt mit einer Ebene YOX; sie enthält also sämmtliche Werthe von u für q = o, somit für die Gleichung:

$$u = \frac{2}{3}\left[k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1}\right] \qquad (5)$$

in Worten: sie enthält den Theil der in Ester überführbaren Säure, wenn dieselbe mit wechselnden Alkoholmengen ohne Wasser zusammengebracht wird. Die Linie fängt in O an, d. i. k = o für u = o, und geht asymptotisch zu einer Graden Y = 1, d. i. hat den Grenzwerth u = 1 für $k = \infty$. Durch Punkte sind die Beobachtungen in der Zeichnung gegeben; hier folgen dieselben in Zahlen:

k	I	II	III	IV	V	Rechnung	VI	VII	VIII	IX	X
0.05					0.05	0.049					
0.08					0.078	0.078					
0.18					0.171	0.171					
0.2						0.189	0.193				
0.28					0.226	0.232					
0.33					0.293	0.311					
0.45						0.389	0.39				
0.5					0.414	0.423	0.429				
0.67					0.519	0.528	0.548				
1	0.6	0.682	0.675	0 072	0.665	0.667	0.665	0.665	0.675	0.648	0.667
1.5			0.792	0.838	0.819	0.785	0.779		0.759		
2		0.87	0.86	0.872	0.858	0.845	0.828	0.831	0.84		0.869
2.24					0.876	0.864					
2.8	0.892					0.895	0.856				
3		0.9				0.902	0.882	0.87		0.874	0.894
4						0.929	0.902	0.893			
8					0.966	0.945					
8.4						0.949	0.92				
12						0.978	0.932				
19						0.986	0.95				
500						1	1				

In den Beobachtungsreihen I-V bezieht sich k auf den Alkohol, in VI-X auf die Säure.

Die zweite Linie AE (Fig. 1) ist der Durchschnitt der Grenzebene mit einer durch AB senkrecht zu YOX geführten Ebene; sie ist in Fig. 1 90° um AB als Axe gedreht, damit sie sich in wahrer Form zeichnen liess. Da A den Werth von u ergiebt falls k = 1, so stellt dieser Durchschnitt sämmtliche Werthe vor von u für k = 1, also für die Gleichung:

$$u = \frac{1}{6}\left(q + 8 - \sqrt{16 + 16\,q + q^2}\right) \qquad (6)$$

in Worten: sie enthält den Theil der in Ester überführbaren Säure, wenn dieselbe im Molekularverhältnisse mit Alkohol zusammengebracht wird unter Zusatz von wechselnden Wasser- oder Estermengen. Die Zahlen, in der Zeichnung durch Punkte dargestellt, sind der Grösse nach folgende:

q	I	Rechnung	II	III
0	0.665	0.667	0.665	0.665
0.05	0.639	0.658		
0.13	0.626	0.646		
0.43	0.589	0.604		
0.5		0.596		0.614
0.55		0.59		0.614
0.05	0.563	0.557		
1		0.542	0.559	0.547
1.5		0.5		0.486
1.6	0.521	0.492		
2		0.465	0.452	0.458
3		0.41	0.407	
4		0.368		0.341
6.5		0.288		0.284
11.5		0.212		0.198
23		0.13	0.116	
49		0.07	0.08	

In der ersten Beobachtungsreihe bezieht q sich auf Esterzusatz; in II und III auf Wasser.

Hieraus glaube ich schliessen zu dürfen, dass in den beiden Hauptdurchschnitten (in denen die meisten Versuche zusammenfallen) zwischen Theorie und Thatsache genügende Uebereinstimmung herrscht.

Hier folgen die übrigen Zahlenvergleiche, bei denen die Rechnung immer in zweiter Linie steht.

$k = 1.3$ $\quad u = \frac{1}{6}(q, 2 + q - \sqrt{22.24 + 18.4\,q + q_2})$

$q = o$ 0.76 0.747

$q = 7.6$ 0.277 0.329

$q = 49$ 0.101 0.214

$k = 1.3$ $\quad u = \frac{1}{6}(10 + q - \sqrt{28 + 20\,q + q^2})$

$q = 0$ 0.819 0.705 $(q = 1.4)$ $q = 0.85$ 0.676 0.661

$q = 0.65$ 0.692 0.702 $q = 2.55$ 0.498 0.55

$q = 49$ 0.121 0.102

$k = 2$ $\quad u = \frac{1}{6}(12 + q - \sqrt{48 + 24\,q + q^2})$

$q = 0$	0.831	0.828	0.845	0.858	
0.8			0.76	0.75	
1	0.746		0.743		0.75
2	0.632		0.667		
7.6			0.437	0.378	
4.6		0.117	0.14		
98		0.073	0.073		

$k = 3$ $\quad u = \frac{1}{6}(16 + q - \sqrt{112 + 32\,q + q^2})$

q	I	II	Rechnung	III	IV	V
0	0.9		0.902	0.882	0.87	
0.8			0.863		0.832	
1			0.826	0.809	0.808	
1.5			0.795		0.761	
2	0.772		0.765	0.739	0.727	
2.5			0.736	0.684	0.698	
6.5			0 577			0.525
8			0.535	0.468		
11.5			0.46		0.418	
49		0.242	0.186			
147			0.075	0.074		

$k = 4$ $u = \frac{1}{8}(20 + q - \sqrt{208 + 40q + q^2})$

$q = o$ 0.902 0.926

$q = 2$ 0.75 0.818

$q = 196$ 0.075 0.075

$k = 5.5$ $u = \frac{1}{8}(26 + q - \sqrt{412 + 52q + q^2})$

$q = o$ 0.92 0.95 $q = 42$ 0.24 0.455

$q = 14$ 0.496 0.575 $q = 126$ 0.127 0.15

$k = 15$ $u = \frac{1}{8}(64 + q - \sqrt{3376 + 128q + q^2})$

$q = o$ 0.94 0.979 $q = 4.5$ 0 852 0.912

$q = 400$ 0.12 0.13

$q = 0.55$ $u = \frac{1}{8}[2k + 4.55 \sqrt{k(16k - 11.6) + 20.7025}]$

$k = 0.6$ 0.408 0.422 $k = 1$ 0.614 0 592

$q = 0.85$ $u = \frac{1}{8}[2k + 4.85 - \sqrt{k(16k - 9.2) + 23.5225}]$

$k = 0.13$ 0.097 0.102 $k = 0.71$ 0.427 0.447

$k = 0.33$ 0.226 0.242 $k = 1.4$ 0.6706 0.661

$k = 2$ 0.754 0.756

$q = 1$ $u = \frac{1}{8}[4k + 5 - \sqrt{k(16k - 8) + 35}]$

$k = 0.5$ 0.327 0.333 $k = 2$ 0.746 0.743

$k = 1$ 0.547 0.542 $k = 3$ 0.808 0.826

$q = 2$ $u = \frac{1}{8}(4k + 6 - \sqrt{16k^2 + 36})$

$k = 1$ 0.458 0.464

$k = 2$ 0.654 und 0.632 0.667

$k = 2.2$ 0.659 0.691

$k = 2.6$ 0.692 0.733

$k = 3$ 0.772 und 0.731 0.764

$k = 4$ 0.75 0.818

$q = 2.55$ $u = \frac{1}{8}[4k + 6.55 - \sqrt{k(16k + 4.4) + 42.9025}]$

$k = 0.1$ 0.053 0.059 $k = 0.31$ 0.145 0.17

$k = 0.18$ 0.089 0.103 $k = 0.83$ 0.338 0.38

$k = 1.65$ 0.498 0.578

$q = 7.65$ $u = \frac{1}{8}[4k + 11.65 - \sqrt{k(16k + 45.2) + 138.7225}]$

$k = 0.175$ 0.042 0.057 $k = 0.76$ 0.273 0.333

$k = 0.38$ 0.091 0.118 $k = 2$ 0.382 0.436

$q = 22 \qquad u = \frac{1}{6}[4k + 27 - \sqrt{k(16k + 168) + 729}]$

k = 0.03	0.0042	0.0043	k = 0.38	0.047	0.053
k = 0.06	0.0072	0.0088	k = 0.45	0.053	0.062
k = 0.2	0.025	0.029	k = 0.8	0.088	0.007
k = 1	0.116	0.13			

$q = 47.5 \qquad u = \frac{1}{6}[4k + 12.5 - \sqrt{k(16k + 372) - 2756.25}]$

k = 0.25	0.019	0.019	k = 1.27	0.107	0.089
k = 0.5	0.036	0.036	k = 1.5	0.121	0.103
k = 1	0.08	0.072	k = 3	0.246	0.189.

Hieraus ergiebt sich, dass die Grenzebene ein Bild der Reaction giebt in den möglichst verschiedenen Umständen. Besonderen Werth lege ich auf die erstbesprochenen Durchschnitte, da gerade in diesem Falle die grosse Versuchszahl die Schwankungen in den Resultaten ersichtlich macht, und dabei die berechneten Werthe grade zwischen den gefundenen Zahlen liegen. Dabei sei aber auch bemerkt, dass man die Reaction in einfachster Form gedeutet hat, und auf etwaige Beachtung der jedenfalls stattfindenden Hydratbildung von Alkohol und Säure verzichten musste, weil diese an und für sich noch ganz im Dunkeln liegt. Wäre letzterer Vorgang nur der Qualität nach bekannt, so liesse sich auch dessen Folgen in die Grenzgleichung aufnehmen.

Utrecht, Thierarzneischule.

---

171. J. H. van't Hoff: Chlorbromkohlenstoff aus Trichloressigsäure.

(Eingegangen am 11. April.)

Bei einigen Versuchen über Zersetzung der Carboxylgruppe durch Halogene fand, ich, dass trichloressigsaures Kali durch Brom in einfacher Weise angegriffen wird, gemäss der Gleichung:

$$CCl_3 . CO_2 K + Br_2 = CCl_3 Br + CO_2 + K Br$$

Die Zersetzung vollzieht sich in sechs Stunden bei 110—120° in verschlossenen Röhren. Die Ausbeute überstieg 70 pCt. der theoretischen Menge, und gab sofort ein fast reines Produkt, nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Kalilauge. Bei der Verbrennung gaben 0.2408 Gr. 0,086 Kohlensäure, entsprechend 6.164 pCt. Kohlenstoff, 6.04 pCt. verlangt werden. Der kleine Mehrgehalt rührt wohl von etwaigen Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_6$ her, welcher sich bekanntlich aus Paterno's Körpern allmählig bildet.

Eine entsprechende Umwandlung durch Chlor oder Chlorjod erfuhr das Kaliumsalz nur äusserst schwierig; selbst nach langanhaltender Einwirkung wurde nur wenig schweres Oel erhalten, das wohl Chlorkohlenstoff CCl_4 sein mag. Vermittelst Jod wurde, zwar in

geringer Menge, ein aus Aether krystallisirender Körper erhalten, dessen Eigenschaften sich als die des Chlorkohlenstoffs $C_2 Cl_6$ ergaben. Diese Thatsache liesse sich derartig deuten, dass anfangs gebildeter Jodchlorkohlenstoff CCl_3J sich wie Bromchlorkohlenstoff zersetze.

Utrecht, Laboratorium der Thierarzneischule.

---

172. V. v. Richter: Untersuchungen über Ketonsäuren. I.

(Eingegangen am 11. April.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte befindlichen Mittheilungen von Claisen und von Hübner und Buchka über die aus dem Benzoylcyanid entstehenden Benzoylcarbonsäure $C_6H_5 . CO . CO_2H$ veranlassen mich schon jetzt, einige Resultate aus einer grösseren Untersuchungsreihe über die Existenzfähigkeit der Ketonsäuren und überhaupt die Bindungsfähigkeit zweier Carbonylgruppen mitzutheilen.

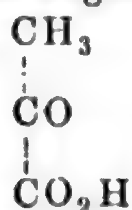
Indem die Theorie der Atomverkettung als allgemeines Prinzip die Bindung der Atome nach einzelnen Affinitätseinheiten annimmt, stellt sie dem Experiment die Aufgabe nachzuweisen, welche Affinitäten in speciellen Fällen bindungsfähig sind oder nicht. Ein reichliches Material von Angaben, wo gewisse Bindungsarten bis jetzt nicht möglich waren, liegt schon vor und stellt dem zuweilen beliebten Verfahren alle *a priori* möglichen Verkettungen als factisch existirende anzunehmen, nicht mehr zu vernachlässigende Grenzen. So erscheint die Existenz von geschlossenen Kohlenstoffketten mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff nicht wahrscheinlich, und die Bindungsfähigkeit mehrwerthiger Atome (so der Sauerstoffatome in den Anhydriden und Oxyden) erweist sich deutlich bedingt durch die Wirkungssphäre oder muthmassliche Grösse derselben. In der Ausdehnung dieses anfangs negativen Materials scheint mir eine der nächstliegenden Aufgaben der synthetischen Chemie zu liegen, da sie zu näheren Vorstellungen und weiter gehenden Hypothesen über die Natur der chemischen Affinität und die Grösse und Gestalt der Atome führen könnte.

Besonders interessant erscheinen die Fälle, in denen eine deutliche Abhängigkeit der Bindungsfähigkeit mehrwerthiger Atome von der Natur der mit ihnen schon vereinigten Elemente oder Gruppen wahrzunehmen ist. So wird die Bindung zweier oder mehrerer Kohlenstoffatome an ein Kohenstoffatom verhindert, wenn erstere z. B. als Cyangruppen vorhanden sind (Nichtexistenz von Gruppirungen $C(CN)_2$, $C(CN)_3$), und die einwerthige Bindung mehrerer Sauerstoffatome an ein Kohlenstoffatom ist bedingt durch die Natur der mit der zweiten Affinität des Sauerstoffs oder mit dem Kohlenstoff schon vereinigten Gruppen, — wie aus der Existenz von Verbindungen $CH_2(O . C_2H_3O)_2$, $CH(O . C_2H_5)_3$, $CCl_3 . CH(OH)_2$ gegenüber

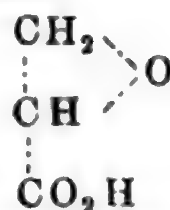
dem nicht vorhandenen $CH_2(OH)_2$ ersichtlich ist. Unter den zahlreichen, hierher gehörenden Fällen, auf welche ich mehrfach in meinem Lehrbuche hinzuweisen Gelegenheit hatte, interessirte mich besonders die Bindungsfähigkeit zweier Carbonylgruppen (CO.CO), da dieselbe deutlich von der Natur der mit beiden Kohlenstoffatomen schon vereinigten Gruppen beeinflusst erscheint. Es gehört hierher die Frage nach der Existenzfähigkeit der Säureradicale (wie Diacetyl, Dibenzoyl), der Ketonsäuren $R.CO.CO_2H$ und der Säuren $(CO)n\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$.

Eine der nächsten Aufgaben in dieser Richtung war die Constatirung der Existenzfähigkeit der Acetylcarbonsäure oder Methylketonsäure[1]) $CH_3.CO.CO_2H$. Nach den vorliegenden Analogien schien eine solche Atomgruppirung nicht beständig zu sein; wohl aber konnte man die Existenz der Trichlormethylketonsäure $CCl_3.CO.CO_2H$ voraussetzen, welche der jetzt erhaltenen Phenylketonsäure $C_6H_5.CO.CO_2H$ entspricht. Da aber in letzter Zeit mehrfach die Brenztraubensäure als Methylketonsäure aufgefasst wird, so waren weitere synthetische Versuche in dieser Richtung angezeigt.

Die Structur der Brenztraubensäure lässt sich jetzt nur durch eine der beiden folgenden Formeln ausdrücken:



Methylketonsäure



Aethylenoxydcarbonsäure

da ihre Auffassung als Aldehydsäure oder als Oxyacrylsäure ausgeschlossen erscheint. Es lag daher die Aufgabe vor, nach den durch diese Formeln angezeigten Methoden die Brenztraubensäure oder eventuell die ihr isomere Säure darzustellen. Obgleich nun alle meine Versuche bis jetzt vergeblich waren, glaube ich doch, dass eine kurze Erwähnung derselben und hierher gehöriger anderweitiger Angaben nicht ganz unnütz sein dürfte.

Versuche zur Darstellung der Methylketonsäure. Eine nahliegende Synthese der Methylketonsäure schien sich aus dem Monochloraceton zu ergeben, durch Ueberführung in den Acetonalkohol $CH_3.CO.CH_2.OH$ und Oxydation des letzteren. Mit der Ausführung dieser Reactionen beschäftigt, fand ich bei näherer Durchsicht der Literatur, dass schon mehrfach vergebliche Versuche in dieser Richtung angestellt waren. So hat Henry[2]) aus dem Monochloraceton den Acetyläther

$$CH_3.CO.CH_2.O.C_2H_3O$$

---

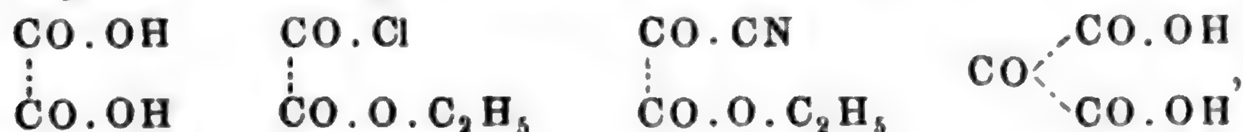
[1]) Die Säuren der Formel $R.CO.CO_2H$ könnten am einfachsten als Ketonsäuren bezeichnet werden, wie Methyl-, Aethyl-, Phenylketonsäure.

[2]) Diese Ber. V, 967.

dargestellt, welcher schon an der Luft zersetzt und oxydirt wird; es gelang ihm aber nicht, den Acetonalkohol zu erhalten. Für die Unbeständigkeit der Gruppirung $CH_3 . CO . CH_2 . OH$ spricht auch die Angabe von Linnemann[1]), dass Monochloraceton durch wässeriges Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur in Essigsäure und Glycolsäure zerlegt wird. Zwar will Emmerling[2]) durch Einwirkung von Silberoxyd auf Monobromaceton den Acetonalkohol in wässeriger Lösung erhalten haben, es gelang ihm aber nicht, denselben zu isoliren. Nach den Eigenschaften der wässerigen Lösung scheint ein höheres aldehydartiges Condensationsprodukt vorgelegen zu haben, zumal da die zugleich entstandene Säure ein hohes Aequivalentgewicht besass.

Ein ebenfalls negatives Resultat ergab ein interessanter Versuch von Henry[3]), die Synthese der Aether der Ketonsäuren zu bewerkstelligen, indem er von dem Chloroxalsäureäther $COCl . CO_2 . C_2H_5$ ausging. Durch Einwirkung von Zinkäthyl, unter den Bedingungen, welche die Entstehung der Ketone veranlassen (Ersetzung des Chlors durch Alkoholradicale), erhielt Henry nicht den Aether der erwarteten Aethylketonsäure, sondern den sogenannten Diäthyloxalsäureäther von Frankland und Duppa.

Ebenso wenig Aussichten auf Erfolg, wie aus dem Aceton und der Chloroxalsäure, bot auch die Darstellung der Methylketonsäure aus dem Acetylcyanid, da die Fettsäurecyanide nach Hübner selbst durch Wasser in CNH und die Säuren gespalten werden. Uebersieht man schliesslich alle Verbindungen, in denen eine directe Bindung zweier Carbonylgruppen anzunehmen ist, so findet man, dass nur solche bekannt sind, in denen beide Carbonyle mit negativen Gruppen verbunden sind. Es ist dies aus der Existenz folgender Verbindungen ersichtlich:

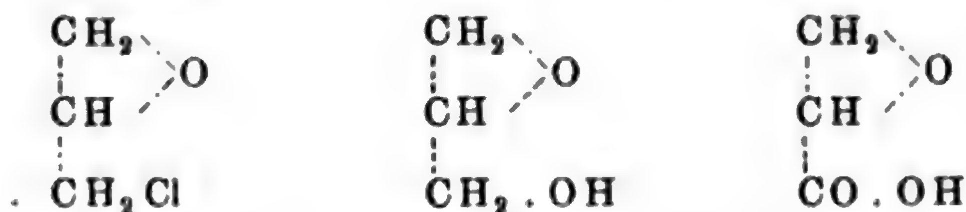


während die Radicale der Fettsäuren und die Ketonsäuren nicht erhalten werden konnten. Dass selbst die Bindung zweier Carbonylgruppen an ein anderes Kohlenstoffatom ebenfalls durch negative Gruppen beeinflusst wird, ergiebt sich aus der Nichtexistenz der freien Acetylessigsäure $CH_3 . CO . CH_2 . CO_2H$, während die Malonsäure $CH_2(CO . OH)_2$ beständiger ist. Eine analoge Erscheinung finden wir auch in der Spaltungsart der Oxyfettsäuren durch Oxydation.

[1]) Ann. Ch. Ph. B. 134, p. 172.
[2]) Diese Ber. VI, 22.
[3]) Diese Ber. V, 944.

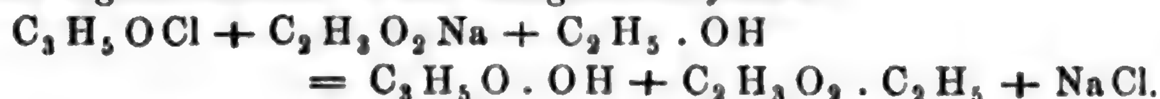
Die Existenz des Dibenzoyls $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$, als welches das sogenannte Benzyl aufzufassen ist, erklärt sich dem obigen Satze entsprechend aus dem negativen Charakter der Phenylgruppe und war daher auch die Existenzfähigkeit der Phenylketonsäure zu erwarten. Ebenso schien mir die Beständigkeit der analogen Verbindungen $CCl_3 . CO . CO . CCl_3$ und $CCl_3 . CO . CO_2H$ wahrscheinlich. Die Synthese dieser Verbindungen ist im hiesigen Laboratorium schon seit längerer Zeit von Hrn. P. Hofferichter in Angriff genommen. Die Schwierigkeiten, die sich anfangs der Darstellung des Trichloracetylcyanids $CCl_3 . CO . CN$ entgegenstellten, sind jetzt überwunden und seine Ueberführung in die Trichloracetylcarbonsäure wahrscheinlich gemacht. Desgleichen beschäftige ich mich mit der Synthese der Säuren $CO(CO_2H)_2$ und $C_2O_2(CO_2H)_2$ aus der Chloroxalsäure und hoffe ich, durch diese Notizen uns die ungestörte Ausführung der bald zu erwartenden Resultate zu sichern.

Versuche zur Synthese der Aethylenoxydcarbonsäure. Eine nahe liegende Synthese dieser Säure ergab sich aus dem Epichlorhydrin, durch Ueberführung in den entsprechenden Alkohol und weitere Oxydation:



Um zu dem Alkohol zu gelangen, versuchte ich zuerst den Acetyläther darzustellen. Da das Epichlorhydrin bei Gegenwart von Wasser leicht in Glycerinderivate übergeht, so war die Anwesenheit des letzteren zu vermeiden. Bei der Einwirkung von wässerigem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur wurde, neben einer geringen Menge von Säure, Glycerin erhalten. Zur Darstellung des Aethers erhitzte ich zuerst Epichlorhydrin mit trockenem essigsauren Natron in äquivalenten Mengen. Da hierbei keine Einwirkung stattfand, wurde völlig wasserfreier Alkohol als Verdünnungsmittel angewandt und längere Zeit im Wasserbade mit aufrechtem Kühler erhitzt. Wie sich aus der Menge des gebildeten Chlornatrirms ergab, war die Umsetzung eine vollständige; alle Versuche wurden quantitativ ausgeführt. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit gab im Wasserbade erhitzt ein Destillat, welches ausser wenig Alkohol nur Essigsäureäthyläther enthielt, dessen Menge genau der des angewandten essigsauren Natrons entsprach. Vielfach wiederholte Versuche, auch bei einer nur äquivalenten Menge Alkohol, gaben dasselbe Resultat; bei Anwendung anderer Verdünnungsmittel, wie Aether und Essigsäureäthyläther, fand keine Einwirkung statt. Demnach bildet sich bei dieser Reactionnicht

wie zu erwarten war der Essigsäureäther des Epihydrinalkohols, sondern eigenthümlicher Weise Essigsäureäthyläther:



$$C_3H_5OCl + C_2H_3O_2Na + C_2H_5 . OH = C_3H_5O . OH + C_2H_3O_2 . C_2H_5 + NaCl.$$

Der hierbei entstehende Epihydrinalkohol (Glycid) tritt aber nicht als solcher auf, sondern condensirt sich zu Polyglyciden. Die vom Alkohol und Essigsäureäthyläther auf dem Wasserbade befreite Flüssigkeit gab beim Destilliren bis 200⁰ nur wenige Tropfen; demnach war der voraussichtlich bei 150—170⁰ siedende Epihydrinalkohol nicht vorhanden. Die Destillation begann erst gegen 240⁰ und stieg der Siedepunkt allmählich bis 360⁰, wobei etwa die Hälfte der Flüssigkeit als dicke, zähe Masse hinterblieb. Durch mehrmalige Fractionirung gelang es eine gegen 250⁰ siedende, ölige Flüssigkeit abzuscheiden, welche alle Eigenschaften des Diglycids $(C_3H_6O_2)_2$ von Lourenço[1]) zeigte. Die Verbrennung im Sauerstoffstrom gab 48.4 pCt. Kohlenstoff und 8.2 pCt. Wasserstoff; berechnet für $C_3H_6O_2$ 48.6 pCt. C und 8.1 pCt. H. Die Analysen der dicken, zähen gegen 360⁰ siedenden Fraction ergab dieselben Zahlen. Demnach entstehen bei dieser Reaction Diglycid und Polyglycide; auch bei der Destillation im Vacuum konnte das Monoglycid nicht erhalten werden. Reboul und Lourenço[2]) ist es ebenfalls nicht gelungen das Glycid darzustellen.

Nachdem diese Versuche schon vor einem Jahre beendigt waren, fand ich eine Angabe von de Gegerfelt[3]), dass er durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Epichlorhydrin den Acetyläther und daraus den Epihydrinalkohol erhalten habe. Es würde sich mithin eine interessante Verschiedenheit in dem Verhalten des Kalium- und Natriumacetats hier zeigen.

Da mithin alle Versuche zur Synthese der Methylketonsäure und der Aethylenoxydcarbonsäure keinen Erfolg hatten, konnte eine Aufklärung über die Structur der Brenztraubensäure nur aus ihren Umwandlungsprodukten gewonnen werden.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Brenztraubensäure. Klimenko hat bei dieser Reaction[4]), nach Zersetzung des Produktes mit Alkohol, einen Aether erhalten, dessen „ganze Quantität bei 160⁰ siedet", und für den die Analyse die Zusammensetzung eines Dichlorpropionsäureäthers ergab. Boettinger[5]) wiederholte diese Reaction unter etwas abgeänderten Bedingungen und erhielt einen Aether, von dem er angiebt, „dass er in der That der von Klimenko sei". Da nun der β-Dichlorpropionsäureäther $CH_2Cl . CHCl . CO_2 . C_2H_5$,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 119, p. 231,
[2]) Ebendas. Suppl. I, 241.
[3]) Jahrber. von Staedel f. 1865.
[4]) Diese Berichte III, 466.
[5]) Ebendas. VI, 894.

aus Glycerinsäure und aus Allylalkoholchlorid, nach Werigo[1]) und nach Henry[2]) bei 180° siedet, und ferner der Aether der α-Dichlorpropionsäure $CH_3 . CCl_2 . CO_2H$ nach Beckurts und Otto[3]) bei 158° siedet, so unterläge die Structur des Aethers von Klimenko keinem Zweifel und wäre mithin auch die Structur der Brenztraubensäure als Methylketonsäure festgestellt. Um mich vollends zu überzeugen, wiederholte ich die Einwirkung von PCl_5 auf Brenztraubensäure, konnte aber nicht trotz vielfacher Versuche den Aether der α-Dichlorpropionsäure in einigen Mengen erhalten. Ich verfuhr zuerst genau nach den Angaben von Boettinger (Einwirkung von Brenztraubensäure auf 2 Mol. PCl_5), erhielt aber stets nur eine äusserst geringe Menge des Aethers, selbst bei Anwendung von wasserfreiem Alkohol zur Zersetzung des Chlorides. Es ergab sich, dass zur Gewinnung einer besseren Ausbeute die Menge des PCl_5 auf 3 Mol. erhöht werden musste. Ausser den von Boettinger angeführten Erscheinungen nahm ich bei der Bildung des Chlorides und des Aethers stets die Entwickelung von mehr oder weniger Kohlenoxydgas wahr. Bei der Destillation des getrockneten Aethers stieg der Siedepunkt von 120—240°, wobei die Hälfte als dickes Harz zurückblieb. Durch vielfache Fractionirung der bis 200° siedenden Flüssigkeit konnte ich nur eine geringe Menge (3 Gr. aus 100 Gr. Brenztraubensäure) einer bei 155—160° siedenden Fraction abscheiden, welche 38.8 pCt. Cl enthielt (berechnet für Dichlorpropionsäureäther 41.5 pCt. Cl). Die bei 160° bis 165° siedende Fraction (etwa 2 Gr.) enthält 43.3 pCt. Cl. Möglich dass hier der Aether der α-Dichlorpropionsäure vorlag, aber seine Menge ist zu gering, als dass hieraus ein sicherer Schluss auf die Structur der Brenztraubensäure gezogen werden könnte. Es konnte auch ein Gemenge mit Dichloressigsäureäther vorliegen (Gehalt 45.2 pCt. Chlor), der bei 156—157° siedet, und dessen Bildung aus der beobachteten Abspaltung von CO sich erklären liesse.

Ich verfuhr darauf genau nach den Angaben von Klimenko (Einwirkung von 4—5 Gwth. PCl_5 auf Brenztraubensäure) erhielt aber wesentlich dieselben Resultate. Durch vielfache Fractionirung gewann ich eine bei 153—156° siedende Fraction, welche aber nur 30.2 und 29.9 pCt. Chlor enthielt. Auch vielfache Versuche mit PBr_5 gaben kein entscheidendes Resultat.

Durch die Mittheilung dieser Versuche hoffe ich die HH. Klimenko und Boettinger zu einer näheren Angabe der Bedingungen und der Menge der Bildung des α-Dichlorpropionsäureäthers zu veranlassen damit endlich die Frage nach der Constitution der Brenztraubensäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 170, p. 167.
[2]) Diese Berichte VII, 414.
[3]) Ebendas. IX, 1593.

entschieden werde. Bis jetzt scheinen mir beide Formeln gleiche Berechtigung zu haben. Denn die Oxydation der Brenztraubensäure zu Essigsäure und CO_2 halte ich nicht für entscheidend, da auch die Acrylsäure Essigsäure bildet. Ferner ist die neuerdings von Otto und Beckurts (diese Ber. X, 265) ausgeführte Umwandlung der α-Dichlorpropionsäure in Brenztraubensäure ebenfalls nicht entscheidend, da zuerst Monochloracrylsäure gebildet wird, aus welcher dann beide Säuren entstehen können.

Was schliesslich die Bildung der Brenztraubensäure aus der Weinsäure anbetrifft, so lässt sich dieselbe nicht einfach durch die Gleichung $C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$ ausdrücken, da (ausser Essigsäure) neben Kohlensäure in gleicher Menge Kohlenoxydgas auftritt.

Breslau, den 5. April.

173. E. Baumann: Ueber die Bildung von Phenol bei der Fäulniss von Eiweisskörpern.

(Eingegangen am 9. April.)

Lässt man Eiweiss mit Wasser und Pankreas ca. 6 Tage bei 40° stehen, so bildet sich neben Indol und einer Anzahl anderer Substanzen, welche Nencki kürzlich beschrieben hat, constant eine gewisse Menge Phenol.

Man erhält dasselbe, wenn man die gefaulte Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat mit Aether ausschüttelt und den Aether abdestillirt; der Rückstand wird mit Aetzkali und Wasser destillirt, so lange noch Indol übergeht; — letzteres erhält man auf diese Weise ganz rein; ein so dargestelltes Präparat ist nach 5 Monaten blendend weiss geblieben[1]) und giebt im Thierkörper nur Vermehrung des Indicans. — Der Destillationsrückstand wird nun genau neutralisirt und wieder destillirt, in dem jetzt erhaltenen Destillate lässt sich Phenol nachweisen und nach Fällung mit Bromwasser als Tribromphenol quantitativ bestimmen. Nach dem Ausschütteln des zuletzt erhaltenen Destillates mit Aether und Abdestilliren des letzteren, hinterbleiben einige ölige Tröpfchen, welche den Geruch, die ätzenden Eigenschaften von Phenol besitzen und die Reaktionen desselben gegen Eisenchlorid, Ammoniak und Chlorkalk, Bromwasser zeigen; das Bromprodukt schmilzt bei 95°. Aus 100 Gr. frischem Pankreas und 100 gr. nassem Fibrin, welche mit 300 Ccm. Wasser 6 Tage bei 40° gestanden hatten wurden 0.073 Gr. Tribromphenol dargestellt.

Das bei der Fäulniss gebildete Phenol ist nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, entstanden durch eine weitere Zersetzung von erst

[1]) Nach Nencki's Angaben früher dargestelltes Indol hat sich nach einiger Zeit immer gelb bis braun gefärbt, und erwies sich als phenolhaltig.

gebildetem Tyrosin; dieses giebt auch bei längerem Stehen mit faulenden Substanzen keine Spur von Phenol; letzteres wird aber in reichlicher Menge gebildet, wenn man eine dem Tyrosyn nahe stehende Verbindung, die Paraoxybenzoësäure mit Pankreas faulen lässt.

Das Auftreten von Phenol bei der Fäulniss von Eiweisskörpern ermöglicht eine Erklärung für das Vorkommen desselben resp. von phenylschwefelsaurem Salze im Harn von Hunden, welche längere Zeit nur mit Fleisch gefüttert worden sind[1]), dasselbe ist nach zahlreichen Beobeobachtungen zwar nicht constant, aber häufig.

Ueber die hier kurz mitgetheilten Resultate werde ich an anderer Stelle demnächst eingehender berichten.

---

174. E. Baumann: Zur Kenntniss der Phenole.

(Eingegangen am 9. April.)

Runge, der Entdecker des Phenols erkannte dasselbe als eine schwache Säure, welche sich mit Alkalien zu salzartigen Verbindungen vereinigen, kohlensaure Alkalien aber selbst beim Erhitzen nicht zersetze. Die Verbindungen von Phenol mit Kalium, Natrium etc. nehmen vielmehr begierig Kohlensäure auf, indem sie sich damit zersetzen. Das Verhalten der Phenole gegen Alkalien ist als wichtig erkannt worden für die Charakterisirung derselben als einer besonderen Klasse von Verbindungen und wird als ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal derselben von den Alkoholen hervorgehoben.

Bei der Trennung geringer Mengen Phenol von fetten, flüchtigen Säuren durch Destillation der mit kohlensaurem Alkali übersättigten Flüssigkeit machte ich die Beobachtung, dass ein Theil und zuweilen der grössere Theil des Phenols durch diese Trennungsmittel nicht wieder erhalten wurde. Wurde die stark alkalische Flüssigkeit destillirt bis durch Bromwasser Phenol im Destillate nicht mehr nachweisbar war, und wurde dann der Rückstand mit etwas Essigsäure versetzt, so dass eine Kohlensäureentwicklung eintrat, die Flüssigkeit aber noch alkalisch blieb, so ging bei erneuter Destillation wieder etwas Phenol über. Diese wiederholt von mir beobachtete Thatsache brachte mich auf die Vermuthung, dass das von Runge angegebene Verhalten des Phenols gegen kohlensaure Alkalien nicht richtig sei, sondern dass das Phenol in der Wärme kohlensaure Alkalien zerlege. Ein zu dem Zwecke angestellter Versuch zeigte eclatant, dass diese Vermuthung richtig sei. 6 Grm. Phenol wurden in einem Kölbchen mit überschüssigem kohlensauren Kali (ca. 15 Grm.) und 75 Cm. Wasser am aufsteigenden Kühler zum Kochen erhitzt. Das Ende des Kühlers war in Verbindung mit einer Flasche, welche Barytwasser ent-

---

[1]) E. Baumann, Pflüger's Arch. XII, p. 67.

hielt. Kurze Zeit, nachdem die Flüssigkeit im Kolben zum Kochen erhitzt war, zeigte das Barytwasser eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure an. Das Kochen wurde 14 Stunden lang fortgesetzt, während dieser ganzen Zeit hörte die Entwicklung von Kohlensäure nicht auf. Die Flüssigkeit wurde nun destillirt; die ersten Theile des Destillates waren völlig klar und rochen nicht nach Phenol; sie gaben aber mit Eisenchlorid noch eine deutliche Blaufärbung; es waren also nur Spuren von Phenol in das Destillat übergegangen. Der durch die Destillation eingeengte Rückstand im Kolben wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol und dem mehrfachen Volumen Aether geschüttelt; die abfiltrirte Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren eine reichliche, dem angewandten Phenol ungefähr entsprechende Menge von Phenolkalium, das beim Erkalten unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrte. Dasselbe löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether; die wässerige Lösung schied auf Zusatz einer Säure eine Oelschichte von Phenol ab; die alkoholische Lösung gab mit Schwefelsäure versetzt einen Krystallbrei von schwefelsaurem Kali.

Es ist somit der Beweis geliefert, dass das Phenol bei Siedhitze kohlensaures Kali zerlegt, bei gewöhnlicher Temperatur oder beim gelinden Erwärmen findet eine solche Zersetzung nicht statt. Andere Phenole scheinen sich wie das Phenol selbst gegen Alkalicarbonate zu verhalten. Diese mitgetheilte Thatsache selbst scheint mir von Bedeutung zu sein für die genauere Präcisirung des chemischen Characters der Verbindungen, die wir als Phenole bezeichnen.

Es möchte hier der Ort sein, Einiges beizufügen über eine Reaction, über die ich kürzlich berichtet habe, die Bildung ätherschwefelsaurer Salze von Phenolen, insofern dieselbe für alle Phenole charakteristisch zu sein scheint. Durch Einwirkung von Phenolkalium auf gepulvertes pyroschwefelsaure Kali in concentrirter wässeriger Lösung entsteht phenylschwefelsaures Kalium; dieselbe Reaction ist mir bis jetzt bei allen darauf geprüften aromatischen Verbindungen gelungen, welche Phenolhydroxyle enthalten; die dabei gebildeten ätherschwefelsauren Salze lassen sich vom schwefelsauren Kali durch Weingeist oder Alkohol trennen, und werden selbst nachgewiesen durch die allen diesen Verbindungen gemeinsame leichte Spaltbarkeit in Schwefelsäure und „Phenol" bei Einwirkung starker Mineralsäuren. Phenylschwefelsaures Kalium ist durch letztere selbst in grosser Verdünnung so leicht zersetzlich, dass Hr. Szabó dasselbe mit Erfolg als eine Reagens auf Spuren freier Salzsäure benützt hat.

Die Untersuchung über die Aetherschwefelsäuren der Phenole und ihrer Umsetzungen ist noch nicht abgeschlossen und ich möchte hier nur die Allgemeinheit der Reaction hervorheben, die ein bequemes Mittel zu geben scheint, um die Gegenwart von Phenolhydroxyl in einer Verbindung nachzuweisen.

175. R. Fresenius: Schwefelwasserstoff in alkalischen Säuerlingen.

(Eingegangen am 11. April.)

H. Vohl gefällt sich in seiner vorläufigen Notiz über die Kohlensäurequellen des Kyll-Thales in der Eifel[1]) in der Aeusserung:

„Das Auftreten von eisenhaltigem Ocker bei allen im Kyllthal auftretenden alkalinischen Säuerlingen und Mofetten garantirt die Abwesenheit des Schwefelwasserstoffs in diesen Gasexhalationen, und man versteht nicht, wie Fresenius dazu kommt, im Birresborner Mineralwasser einen Schwefelwasserstoffgehalt anzunehmen.

Eine derartige Behauptung bekundet eine auffällige Unkenntniss des Verhaltens von Schwefelwasserstoff gegen eine eisenhaltige, alkalische Flüssigkeit. Ein Wasser, welches neben kohlensauren Alkalien sowohl Eisenoxydul gelöst, wie auch Eisenoxydhydrat suspendirt enthält, lässt die Entwickelung von Schwefelwasserstoff nicht zu."

Hr. Vohl hätte sich die Blossstellung, welche er sich durch diese Veröffentlichung gegeben hat, ersparen können

1) wenn er überlegt hätte, dass eine durch freie Kohlensäure saure Flüssigkeit, wie das Birresborner Wasser, keine alkalische Flüssigkeit ist;

2) wenn er einen Blick in die Literatur gethan hätte.

Er würde dann gefunden haben, dass das Vorkommen von Schwefelwasserstoff in Mineralwassern, welche doppelt kohlensaures Natron und doppelt kohlensaures Eisenoxydul neben freier Kohlensäure enthalten, kein der Birresborner Quelle eigenthümliches, sondern ein häufig beobachtetes und leicht zu beobachtendes ist. So enthalten nicht wenige Schwefel-Quellen, z. B. die Kaiserquelle, die Corneliusquelle, die Rosenquelle, die Quirinusquelle zu Aachen, nach Liebig, die Burtscheider nach Hamberg, die von Landeck nach Meyer neben doppelt kohlensaurem Natron, freier Kohlensäure und doppelt kohlensaurem Eisenoxydul Schwefelwasserstoff, ebenso der von mir kürzlich untersuchte Grindbrunnen bei Frankfurt a/M., dessen an Schwefelwasserstoff reiches, doppelt kohlensaures Natron und freie Kohlensäure enthaltendes Wasser bei Zusatz von Ammon durch Ausscheidung von geringen Mengen fein suspendirten Schwefeleisens grünlich-schwärzlich wird. — In der in 1000 Theilen 0,6504 Theile kohlensaures Natron und 0,0095 kohlensaures Eisenoxydul enthaltenden Kaiserquelle zu Aachen befindet sich sogar in den aufsteigenden Gasen freies Schwefelwasserstoffgas (Liebig[2]) und zwar nach Bunsen[3])

---

[1]) Diese Berichte IX, S. 1666.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 79, S. 97.

[3]) Daselbst S. 102.

in 100 Vol. 0,31 Vol. Ferner zeigen viele Eisenquellen neben doppelt kohlensaurem Natron und freier Kohlensäure einen geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff, so die Schwalbacher, die Eisenquellen von Bad Neudorf und andere. Man erkennt ihn am leichtesten, wenn man das der Quelle frisch entnommene Wasser in halbgefüllter Flasche schüttelt und dann daran riecht.

Wenn Hr. Vohl den von ihm angeführten Versuch — Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zu Birresborner Mineralwasser — etwas vorsichtiger und mit frisch von der Quelle entnommenem Wasser ausgeführt hätte, so würde er sicher dieselben Beobachtungen gemacht haben, welche ich soeben bei Schwalbacher Weinbrunnenwasser, d. h. bei einem Wasser gemacht habe, welches ebenso wie das Birresborner doppelt kohlensaures Natron, freie Kohlensäure und doppelt kohlensaures Eisenoxydul enthält.

Die Erscheinungen, welche man dabei erhält, sind folgende.

a. Versetzt man 50 CC. desselben mit 0.2 CC. gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, so bleibt es längere Zeit ganz unverändert, erst bei längerem Stehen (30 — 60 Minuten) färbt es sich etwas schwärzlich.

b. Bringt man in ein 60 CC. fassendes Stöpselfläschchen 50 CC. Weinbrunnenwasser, dann 0.5 oder 1.0 CC. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, so bleiben die Flüssigkeiten einige Minuten ganz farblos, dann sieht man, wie von oben, also von der Schicht, wo die Mischung mit Luft in Berührung, nach unten fortschreitend Schwärzung eintritt.

c. Bringt man in gleichbeschaffene Stöpselfläschchen erst 0.5 bis 1.0 CC. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, füllt dann die Fläschchen mit Weinbrunnenwasser ganz voll und verstopft, so bleibt der Inhalt etwa eine halbe Stunde ganz farblos, erst dann tritt allmählig eine Schwärzung ein.

d. Die in *c.* beschriebenen Erscheinungen treten rascher ein, wenn man grössere Mengen Schwefelwasserstoffwasser verwendet, aber selbst bei Anwendung gleicher Volumina erfolgt die Schwärzung nicht sofort.

e. Versetzt man dagegen das mit etwas Schwefelwasserstoffwasser gemischte Weinbrunnenwasser mit Ammoniak, macht man also das vorher durch freie Kohlensäure saure Wasser alkalisch, so erfolgt die Schwärzung sofort.

Aus den obigen Angaben wie aus diesen Versuchen folgt also mit Gewissheit, dass in Mineralquellen Schwefelwasserstoff neben doppelt kohlensaurem Natron, freier Kohlensäure und doppelt kohlensaurem Eisenoxydul in Lösung sein kann. Die Körper befinden sich in einem Gleichgewichtszustande, der so lange bleibt, als die Verhältnisse, unter denen er entstanden ist, sich nicht ändern. Erst wenn eine Störung desselben herbeigeführt wird, was namentlich durch

Lufteinwirkung der Fall, erfolgt, namentlich bei Anwesenheit etwas grösserer Schwefelwasserstoffgehalte, Ausscheidung von Schwefeleisen.

Damit aber durch diese Auseinandersetzungen das Birresborner Mineralwasser nicht in den Ruf eines Schwefelwassers kommt, führe ich zum Schlusse hier wörtlich an, was über seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff in meiner Abhandlung „Analyse der Mineralquelle zu Birresborn in der Eifel von Dr. R. Fresenius. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag 1876" zu lesen ist.

Seite 6 heisst es daselbst:

Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, weich, angenehm, schwach eisenartig. Beim Schütteln in halb gefüllter Flasche entbinden sich reichliche Mengen von Kohlensäure. Riecht man jetzt an der Flasche, so bemerkt man einen schwachen, an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch.

In der Zusammenstellung der Resultate auf S. 19 ist alsdann der Schwefelwasserstoff unter den in unwägbarer Menge vorhandenen Bestandtheilen aufgeführt, mit dem Zusatz „sehr geringe Spuren."

---

176. S. M. Losanitch: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf zusammengesetzte Harnstoffe, Guanidine und Urethane.

(Eingegangen am 14. April.)

1) Sulfocarbanilid löst sich in kalter Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe auf. Führt man durch Erhitzen die Reaction zu Ende, so scheiden aus der stark concentrirten, kochenden Lösung gelbe, nadelförmige Krystalle aus. Lässt man die heiss gesättigte Lösung erkalten, so krystallisirt ein weiterer Theil derselben Verbindung in gelben Blättchen, während ein beträchtlicher Theil in Lösung bleibt, welcher durch Zusatz von Wasser als gelber, amorpher Niederschlag erhalten wird. Die neue Verbindung ist in Wasser vollkommen unlöslich, in Alkohol und Aether sehr wenig löslich, schmilzt über 200° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, giebt mit Alkalien eine rothe Verbindung, aus welcher durch Säuren der ursprüngliche Körper wieder erhalten werden kann. Die Analyse ergab, dass das erhaltene Produkt Tetranitrocarbanilid $CO<\begin{matrix} NHC_6H_3(NO_2)_2 \\ NHC_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}$ ist.

		Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	156	39.79 pCt.		39.23 pCt.
H_8	8	2.04	-	2.26 -
N_6	84	21.42	-	21.06 -
O_9	144	36.75	-	—
		100.00 pCt.		

2) Dinitrosulfocarbanilid[1]) löst sich gleichfalls in Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe auf und liefert die eben erwähnte Tetranitroverbindung.

3) Carbanilid wird durch Salpetersäure in dieselbe Tetranitroverbindung übergeführt.

4) Triphenylguanidin löst sich in kalter Salpetersäure ohne Entwickelung rother Dämpfe auf, bald aber tritt die Nitrirung ein. Die Reaction wurde durch Kochen vollendet und aus der stark concentrirten Lösung schieden sich gelbe Krystallnadeln aus, deren Identität mit der erwähnten Tetranitroverbindung durch die Analyse constatirt wurde.

Das Tetranitrocarbanilid wird durch Ammoniumsulfid reducirt, aber weder die Base noch ihr Platindoppelsalz sind an der Luft beständig.

5) Halbgeschwefeltes Aethylphenylurethan löst sich in Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich weisse Krystallnadeln aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind, bei 210° schmelzen, in weissen, glänzenden Blättchen sublimiren und durch die Analyse als Dinitrophenylaethylurethan $CO\langle^{NHC_6H_3(NO_2)_2}_{OC_2H_5}$ constatirt wurden.

		Berechnet.	Gefunden.
C_9	108	42.35 pCt.	42.25 pCt.
H_9	9	3.53 -	3.10 -
N_3	42	16.47 -	— -
O_6	96	37.65 -	— -
		100.00 pCt.	

Zur Stickstoffbestimmung reichte das Material nicht mehr aus. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit rother Farbe.

Schliesslich erlaube ich mir die vorläufige Notiz zu geben, dass ich beim Behandeln von Phenylsenföl und Glycerin mit Kalilauge einen schönen, weissen, blätterig krystallinischen Körper erhalten habe, der bei 148.5 schmilzt, in Wasser unlöslich, in Weingeist sehr leicht löslich ist. Ueber seine Zusammensetzung etc. werde ich später Mittheilung machen.

Belgrad, Chem. Laborat. der fürstl. serbischen Hochschule.

---

[1]) Dinitrosulfocarbanilid habe ich aus Nitranilin und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart alkoholischer Kalilauge dargestellt. (Vergl. Brückner, d. Ber. VI, 1103.) Es wird durch Ammoniumsulfid in die Amidoverbindung, durch Jod wahrscheinlich in Nitrophenylsenföl übergeführt.

177. Hermann W. Vogel: Ueber die Lichtempfindlichkeit des Purpurins.

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

In Jahrg. X, S. 159 dieser Berichte veröffentlichte ich eine Notiz, die Lichtempfindlichkeit des alkalischen Purpurins betreffend. Die HH. Schunck und Römer wenden dagegen ein, dass sich alkalisches Purpurin auch im Dunkeln entfärbe und dass dagegen bei Luftabschluss weder im Sonnenlicht noch im Dunkeln eine Entfärbung erfolge (diese Ber. X, 553). Beide Angaben halte ich für begründet und doch sind sie keine Einwände gegen meine Behauptung. Jedermann kann sich durch einen höchst einfachen Versuch davon überzeugen, dass die (sicherlich nur bei Gegenwart von Sauerstoff vor sich gehende) Bleichung des Purpurins unter Einfluss des Lichtes viel rascher erfolgt als im Dunkeln.

Man mische zu 10 Cc. destillirten Wassers etwa 10 Tropfen gesättigter Purpurintinctur und einen Tropfen Ammoniak, vertheile die so erhaltene schön rosa gefärbte Flüssigkeit in zwei Reagensgläser, umwickle das eine mit schwarzem Papier und stelle beide an das Fenster. Schon nach 10 Minuten beobachtet man beim Vergleich des bedeckten und unbedeckten Glases die auffallende Bleichung in letzterem, selbst wenn nur blaues Himmelslicht (kein Sonnenlicht) in Wirkung getreten ist.[1])

Dieser Versuch, der sich auch als Vorlesungsversuch sehr gut eignet, beweist wohl zur Genüge die starke Lichtempfindlichkeit der alkalischen Purpurinlösung. In gleicher Weise habe ich die Lichtempfindlichkeit der alkalischen Karminlösung festgestellt.

Berlin, den 9. April 1877.

---

178. Adolf Baeyer und Heinrich Caro: Indol aus Aethylanilin.

(Eingegangen am 14. April.)

Hr. R. Nietzki theilt in seiner Notiz „über das Verhalten einiger Anilinderivate beim Durchleiten durch glühende Röhren" mit, dass er bei Anwendung von Dimethylanilin Benzonitril erhalten habe und beabsichtige diesen Versuch beim Aethylanilin zu wiederholen, um zu sehen ob dabei in ähnlicher Weise das Nitril der Phenylessigsäure gebildet würde.

Hierdurch sehen wir uns veranlasst die Mittheilung zu machen, dass der Eine von uns schon einige Zeit vor dem Einlaufsdatum der Nietzki'schen Notiz den betreffenden Versuch mit Aethylanilin angestellt und dabei Indol erhalten hat.

---

[1]) In dem lichtgeschützten Glase erscheint die Flüssigkeit nach 2 Stunden noch fast unverändert (!)

Wir beabsichtigen durch diese Veröffentlichung nicht Hrn. Nietzki bei der Durchforschung des von ihm gewählten Arbeitsfeldes hinderlich zu sein, sondern wünschen nur die Berechtigung zu haben, die Bildung des Indols aus Anilinderivaten verfolgen und das nach dieser Methode voraussichtlich leichter zugängliche Indol einer genaueren Untersuchung unterwerfen zu dürfen, nachdem der Eine von uns, wegen der Schwierigkeit das Material zu beschaffen, die Untersuchung dieses Körpers längere Zeit hat ruhen lassen müssen.

---

179. F. Hoppe-Seyler: Ueber Gährungen. Antwort auf einen Angriff des Hrn. Moritz Traube.

(Eingegangen am 14. April.)

Im 6. Hefte dieser Berichte von diesem Jahre, welches ich soeben erhalte, finde ich S. 513 eine Bemerkung, in welcher Hr. M. Traube mich beschuldigt, „ohne auf ihn Bezug zu nehmen eine Theorie der Gährung veröffentlicht zu haben, die in ihren wesentlichen Theilen eine höchst auffallende Aehnlichkeit mit der von ihm aufgestellten Theorie zeige." — „Hoffentlich", sagt Hr. Traube weiter, „hält er es für seine Pflicht, diese Angelegenheit ins Klare zu stellen."

Diese schwere Beschuldigung, obwohl sie ganz verschweigt, in welchen wesentlichen Theilen eine auffallende Aehnlichkeit vorhanden sein soll, nöthigt mich, schon jetzt mit einer Erklärung hervorzutreten, welche ich beim Schreiben meiner Arbeit über die Gährungsprocesse [1]) nicht für nöthig erachtet hatte, zu der mich aber eine gleichfalls von Breslau kommende Bemerkung von Hrn. Podolinski [2]) bei Gelegenheit meiner zweiten Abhandlung über die Gährungsprocesse, für welche ich noch mit Versuchen beschäftigt bin, veranlasst haben würde.

Die Ansichten, welche Hr. Traube in seiner mir längst bekannten und deshalb auch in dem kürzlich erschienenen ersten Theil meines Lehrbuchs S. 114 citirten Abhandlung „Theorie der Fermentwirkungen" von 1858 publicirt hat, so verschwommen sie auch sind, lassen doch klar erkennen, dass derselbe den Fermenten die Fähigkeit der Sauerstoffübertragung zuschreibt. So sagt er auf S. 79: „die Fermente besitzen die Fähigkeit den andern Körpern entzogenen Sauerstoff an dritte Körper abzugeben. Ganz ebenso, wie die Sauer-

---

[1]) Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. XII, S. 1.

[2]) Ebendaselbst Bd. XIII, S. 439 sagt Hr. Podolinski „— — wiederhole aber nochmals, dass diese Thatsachen sehr gut mit der älteren Fermenttheorie von Moritz Traube und der Erneuerung derselben von Hoppe-Seyler stimmen." Wie Hr. Podolinski hier gelegentlich einer von ihm angenommenen Sauerstoffübertragung durch Fermente dazu kommt meine Arbeit zu citiren, weiss ich nicht, da ich hierüber in der ganzen Arbeit nichts gesagt habe.

stoffdialyonen und Verwesungsfermente den freien Sauerstoff auf andere Stoffe übertragen, so übertragen die reducirenden Fermente den durch Reduction aufgenommenen Sauerstoff auf andere Körper." Ferner Seite 105: „die Veränderungen, die viele organische Körper durch sauerstoffübertragende Fermente erleiden, gehen fast immer unter activer Betheiligung des Wassers vor sich und zwar in folgender Weise. Die Fermente zersetzen zunächst mit Hülfe einer Atomgruppe A des gährenden Körpers das Wasser; A nimmt den Wasserstoff, das Ferment den Sauerstoff auf, um ihn auf eine andere Atomgruppe B des gährenden Körpers zu übertragen." Diese citirten Worte sind mit gesperrten Lettern gedruckt, der Verfasser muss also Werth auf sie gelegt haben und ich weiss in der ganzen Abhandlung nichts zu finden, was deutlicher als diese citirten Worte mir seine Ansichten darzulegen schiene.

Ich habe in meiner Abhandlung keine Theorie geben wollen, ich halte eine solche noch nicht für möglich, meines Wissens habe ich nirgends etwas gesagt, woraus man die Ansicht ableiten könnte, dass ich die Fermente für Sauerstoffüberträger hielte und hierauf gründet sich die Theorie Traube's. Ich habe angegeben, dass Aufnahme von Wasser zur Gährung nöthig sei, ferner dass Spaltung und Rücken der Sauerstoffatome aus Wasserstoffverbindung an Kohlenstoff stattfinde, dass der frei werdende Wasserstoff im *status nascendi* reducirend wirke, auch den indifferenten Sauerstoff, wenn derselbe vorhanden sei, reducire und dabei activen Sauerstoff erzeuge. Abgesehen von der Einwirkung auf den indifferenten Sauerstoff sind meine Resultate keine Hypothese, sondern stricte Erfahrungssätze, abgeleitet aus meinen und älteren Versuchen, von denen ich Hrn. Traube keinen habe entlehnen können; die Betrachtungsweise stützt sich, steht und fällt mit den Anschauungen der neueren Chemie, die Hr. Traube 1858 nicht hat benutzen können. Hr. Traube hält, wie seine eigenen Citate bezeugen, an seiner alten Idee von der Sauerstoffübertragung durch Fermente fest — wie in aller Welt kommt bei der geschilderten Sachlage Hr. Traube dazu mir Schuld zu geben, ohne ihn zu nennen seine Theorie reproducirt zu haben? Ich sehe keine Aehnlichkeit zwischen beiden Anschauungen, verwerfe durchaus die Hypothese der Sauerstoffübertragung durch Fermente, da diese durch nichts gestützt wird, während alle hierhergehörigen Erscheinungen sich einfach erklären lassen, wenn dem Wasserstoff im Atomzustande die Fähigkeit zukommt das Sauerstoffmolekül zu zerlegen. Ich glaube hiermit nachgewiesen zu haben, dass ich im Rechte war, Hrn. Traube's Abhandlung nicht zu erwähnen, da ich sie für meine Arbeit in keiner Weise verwerthet habe und auch gar nicht verwerthen konnte. Eine Kritik der verschiedenen zahlreichen Ideen, die über Gährungserscheinungen publi-

cirt sind, lag durchaus nicht in meiner Absicht. Hiermit wird hoffentlich Hrn. M. Traube, wie er es gewünscht hat, die Angelegenheit ins Klare gestellt sein.

Strassburg, den 11. April 1877.

---

180. Adolf Baeyer: Ueber das Furfurol.

Zweite Mittheilung.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. März vom Verfasser.)

In der ersten Mittheilung[1]) habe ich die Furfuracrylsäure beschrieben, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Furfurol entsteht und der Zimmtsäure entspricht. Diese Säure nimmt, wie angegeben, noch 2 Wasserstoffatome bei der Behandlung mit Natriumamalgam auf und geht in die Furfurpropionsäure über, während der zu Grunde liegende Furfurolkern, wie bei allen Gliedern dieser Gruppe, unverändert bleibt. Dagegen widersteht dieser Kern den Oxydationsmitteln nicht und wird, wie Limpricht[2]) gezeigt hat, besonders glatt durch Oxydation mit wässrigem Brom gesprengt. Hierbei wird aber nach Limpricht auch bei der gemässigsten Einwirkung stets 1 Atom in Form von Kohlensäure abgespalten, so dass man nur Körper mit 4 Atomen Kohlenstoff und zwar zuerst $C_4 H_4 O_3$ und später bei Einwirkung von überschüssigem Brom die Mukobromsäure von Schmelz und Beilstein $C_4 H_2 Br_2 O_3$ erhält. Die Furfuracrylsäure verhält sich nun nicht so glatt gegen dies Reagens, wohl aber die Furfurpropionsäure.

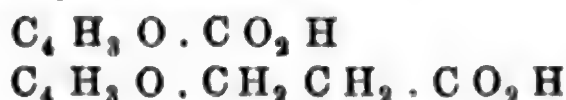
Zuerst wurde versucht eine der gut krystallisirenden Mukobromsäure entsprechende Substanz darzustellen. Trägt man Brom in eine kalte wässrige Lösung von Furfurpropionsäure ein, so werden die ersten Antheile sofort unter Entfärbung zersetzt, bei weiterem Zusatz bleibt die Farbe des Broms bestehen und es bedarf der Erwärmung um die Reaction zu Ende zu führen. Man erhält nach mehrstündiger Digestion mit überschüssigem Brom bei 100° ein schweres Oel und eine wässerige Flüssigkeit, welche mit Aether extrahirt nach dem Verdunsten desselben einen farblosen, nach Bromal riechenden Syrup liefert, welcher nur wenig nadelförmige Krystalle absetzt. Ein besserer Erfolg wurde durch gemässigte Einwirkung von Brom erzielt. Limpricht hat a. a. O. die Beobachtung gemacht, dass auf Zusatz von Brom zu einer wässerigen Brenzschleimsäurelösung rasche Entfärbung

---

[1]) Diese Berichte X, 355.

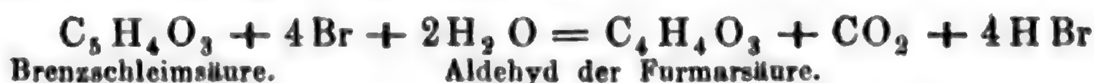
[2]) Ann. Chem. Pharm. 165, 284.

stattfindet, so lange das Verhältniss 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Brenzschleimsäure nicht überschritten ist. Hierbei wird unter Kohlensäureentwicklung ein Körper $C_4 H_4 O_3$ gebildet, den Limpricht als Aldehyd der Fumarsäure anspricht, weil derselbe beim Kochen mit Silberoxyd eine sich wie Fumarsäure verhaltende, übrigens nicht analysirte Säure liefert. Vergleicht man die Formeln der Brenzschleimsäure und der Furfurpropionsäure:



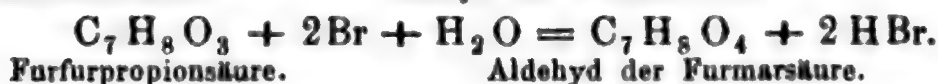
$$C_4 H_3 O . C O_2 H$$
$$C_4 H_3 O . C H_2 C H_2 . C O_2 H$$

so erscheint es wahrscheinlich, dass, wenn die Kohlensäureabspaltung bei der Brenzschleimsäure von der Zerstörung der Carboxylgruppe abhängt, bei der Furfurpropionsäure keine Kohlensäure entwickelt werden würde, weil die Carboxylgruppe in derselben durch die Einschiebung zweier CH_2-Gruppe fester gebunden ist. Die Erfahrung hat dies vollkommen bestätigt und ferner gezeigt, dass die Kohlensäurebildung bei der Brenzschleimsäure nicht auf einer einfachen Abspaltung der Kohlensäure, sondern auf einer Oxydation der betreffenden Stelle beruht, da von der Furfurpropionsäure nicht 4, sondern 2 Atome Brom in der Kälte aufgenommen werden. Der sich dabei bildende Körper wird aus der, wenn nöthig mit schwefliger Säure vollständig entfärbten Flüssigkeit durch Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten er in bräunlichen Krystallen zurückbleibt, die sich beim Stehen vollständig verschmieren. Aus diesem Grunde, und weil Limpricht mit dem entsprechenden Körper $C_4 H_4 O_3$ auch schlechte Erfahrungen gemacht hat, hielt ich mich mit dem Studium desselben nicht weiter auf, sondern ging sogleich einen Schritt weiter, indem der Körper ohne ihn zu isoliren, durch Oxydation mit einem Mol. Silberoxyd in eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_7 H_8 O_5$ übergeführt wurde. Hierdurch wird es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das Produkt der Einwirkung des Broms der Aldehyd dieser Säure ist und demnach die Zusammensetzung $C_7 H_8 O_4$ besitzt. Die Zersetzung der Brenzschleimsäure und der Furfurpropionsäure lassen sich dann durch folgende einfache Beziehungen ausdrücken:



$$C_5 H_4 O_3 + 4 Br + 2 H_2 O = C_4 H_4 O_3 + CO_2 + 4 H Br$$

Brenzschleimsäure. Aldehyd der Furmarsäure.



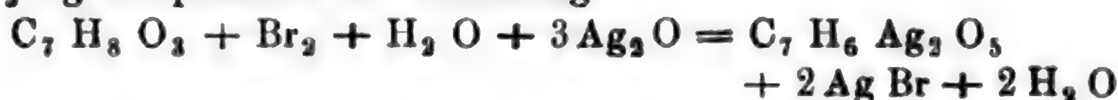
$$C_7 H_8 O_3 + 2 Br + H_2 O = C_7 H_8 O_4 + 2 H Br.$$

Furfurpropionsäure. Aldehyd der Furmarsäure.

Furonsäure $C_7 H_8 O_5$.

Darstellung. 1.4 Gr. Furfurpropionsäure werden in 100 Gr. Wasser unter Erwärmen gelöst und die erkaltete, wenn nöthig filtrirte Flüssigkeit mit einer genau abgewogenen Menge von 1.6 Gr. Brom = 1 Mol. versetzt. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird sofort vorsichtig mit schwefliger Säure entfärbt und ohne Aufenthalt

in einen Kolben gegossen, in welchem sich frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silberoxyd aus 11 Gr. salpetersaurem Silber = 6 Mol. NO_3Ag entsprechend der Gleichung:



$$C_7H_8O_3 + Br_2 + H_2O + 3Ag_2O = C_7H_6Ag_2O_5 + 2AgBr + 2H_2O$$

befindet. Die Masse wird nun etwa 2½ Stunde lang bei einer Temperatur von 65—70° digerirt, über 70° tritt Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung ein. Man kann den Versuch der Oxydation am besten so verfolgen, dass man eine mit HCl versetzte Probe mit Aether extrahirt und die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende krystallinische Masse mit concentrirter HCl erwärmt. Anfangs tritt hierbei eine rothviolette Färbung auf, die gegen Ende beinahe ganz verschwindet. Nach Beendigung der Reaction wird die mit einer genügenden Menge HCl versetzte Masse mit Aether extrahirt bis sich derselbe nicht mehr gelb färbt. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man aus der angewendeten Menge von 1.4 Gr. Furfurpropionsäure 1 Gr. Furonsäure in gelblichen Krystallen, welche durch Behandeln mit Thierkohle in heisser, wässriger Lösung gereinigt werden können.

Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung scheidet sich die Furonsäure in farblosen, zarten Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Substanz ist in Aether schwer löslich, sie löst sich in concentrirter Salzsäure auch beim Erwärmen farblos, in concentrirter Schwefelsäure mit röthlich gelber Farbe, die beim Erhitzen in braun übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°.

Die Zusammensetzung ist $C_7H_8O_5$, bei 110° getrocknet; C gef. 48.4, ber. 48.8; H gef. 5.0, ber. 4.6.

Silbersalz. Salpetersaures Silber erzeugt in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure einen weissen Niederschlag, der sich bei Kochen mit Wasser wenig verändert.

0.2283 Gr. Substanz gaben 0.1815 CO_2 und 0.037 H_2O.

0.1219 Gr. Substanz gaben 0.0681 Gr. Ag.

Die Formel $C_7H_6Ag_2O_5$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	21.76	21.68
H	1.55	1.79
Ag	55.95	55.86.

Hydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$.

Zur Darstellung der Hydrofuronsäure wurde Furonsäure mit Wasser und überschüssigem Natriumamalgam 20 Stunden stehen gelassen und die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Aether extrahirt, welcher übrigens die Säure nur sehr schwer aufnimmt. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt die Säure als eine farblose, krystallinische

Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Für die Formel $C_7H_{10}O_5$: C ber. 48.27, gef. 48.4; H ber. 5.7, gef. 5.7.

Silbersalz. Das Ammoniaksalz giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser nicht unbedeutend löslich ist und sich leicht grau färbt. Ag ber. 55.67; gef. 55.23. Um eine sichere Grundlage zur theoretischen Behandlung der eben besprochenen Substanzen zu gewinnen, ist es nun zunächst nöthig, die Hydrofuronsäure weiter zu reduciren und zu sehen, ob man dadurch zur normalen Pimelinsäure gelangt, oder nicht. Ich hoffe darüber nächstens berichten zu können und verschiebe bis dahin auch die Besprechung der Constitution der Furfurolgruppe.

---

181. E. B. Buckney u. Alonzo L. Thomsen: Ueber Trichloressigsäureanhydrid.

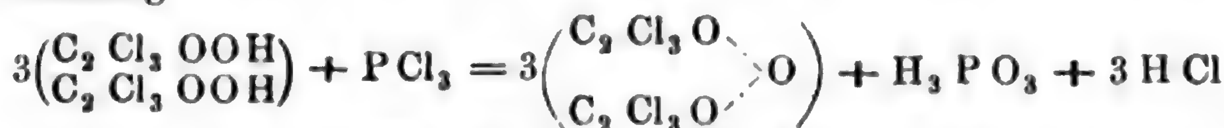
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXV.)

Bei Gelegenheit der Darstellung von Trichloracetylchlorid erhitzten wir Trichloressigsäure mit einem Ueberschusse von Phosphorchlorür zwei Tage lang in einer mit einem Kühlrohre versehenen Retorte. Neben dem Chlorid der Säure bildete sich eine Flüssigkeit von sehr hohem Siedepunkte, welche durch fractionelle Destillation gereinigt und der Analyse unterworfen wurde.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass sich das Anhydrid der Trichloressigsäure $C_4Cl_6O_3 = \left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2Cl_3O\end{matrix}\right\}O$, welches bisher noch nicht dargestellt worden ist, gebildet hatte.

	Theorie.		Versuch.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_4	48	15.53	15.28	15.92	15.64	—	—	—	—
Cl_6	213	68.94	—	—	—	68.16	68.37	68.24	68.54
O_3	48	15.53	—	—	—	—	—	—	—
	309	100.00.							

Das Anhydrid der Trichloressigsäure ist offenbar nach der Gleichung



$$3\begin{pmatrix}C_2Cl_3OOH\\C_2Cl_3OOH\end{pmatrix} + PCl_3 = 3\begin{pmatrix}C_2Cl_3O\\ \quad\quad >O\\C_2Cl_3O\end{pmatrix} + H_3PO_3 + 3HCl$$

entstanden, und das Phosphorchlorür hat daher einfach als wasserentziehendes Agens gewirkt.

Dass hier wirklich das Trichloressigsäureanhydrid vorlag, ergab sich ferner als eine kleine Menge der Substanz der feuchten Luft ausgesetzt wurde; es entstanden Krystalle, welche ihrem Aussehen und ihrem Schmelzpunkte nach aus Trichloressigsäurehydrat bestanden.

Das Trichloressigsäureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit, die einen schwachen und nicht unangenehmen Geruch besitzt. Es siedet bei 222—224°, zersetzt sich jedoch sehr leicht, indem es schon bei Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit in die Säure übergeht. Diese Wasseranziehung erfolgt mit solcher Begierde, dass wir die Substanz für die Analyse alsbald nach der Darstellung in die Kügelchen einschmelzen mussten.

Noch wollen wir bemerken, dass die Ausbeute an Anhydrid eine sehr geringe (etwa 2 pCt.) ist.

---

182. R. Hellon und A. Oppenheim: Ueber Propionyl-propionsäureäther und über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Acetessigäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXVI.)

Vorgetragen in der Sitzung am 26. März von Herrn Oppenheim.

Die merkwürdigen Eigenschaften des Acetessigäthers lassen es sehr wünschenswerth erscheinen, solche Homologe dieses Körpers zu kennen, in welchen entweder in die Acetylgruppe des Essigäthers höhere Säureradicale oder in die höheren Homologen der Acetylgruppe Säureradicale, Wasserstoff ersetzend, eingetreten sind. Von derartigen Substanzen ist bisher nur eine einzige, der Acetylpropionsäureäther, und auch dieser nur auf grossen Umwegen, von Hrn. Wislicenus erhalten und kurz beschrieben worden.

Der directe Weg, die Einwirkung des Natriums auf die höheren Homologen des Essigäthers, welcher bisher noch nicht betreten worden ist, liess uns bei dem Buttersäure-, dem Isobuttersäure- und dem Valeriansäureäther im Stich. Auf alle diese Aether wirkt allerdings das Natrium lebhaft ein und es ist möglich fast ein Aequivalent des Metalls in ihnen zu lösen. Die Flüssigkeiten jedoch, welche entstehen, wenn man diesen Lösungen verdünnte Essigsäure hinzufügt, haben bei der Fractionirung kein greifbares Produkt ergeben. Von 70—80° aufwärts bis über 300° hinaus siedend, bestehen diese Flüssigkeiten offenbar zum grössten Theil aus höheren Condensationsprodukten der gesuchten Aether. Auch feste Substanzen, der Dehydracetsäure entsprechend, fanden wir bei diesen Reactionen nicht.

Dagegen erwies sich der Propionsäureäther für derartige Versuche als ein günstigeres Object. Der aus Cyanäthyl (Propionitril), wie der auf wohlfeilerem Wege vor Kurzem von der Kahlbaum'schen Fabrik dargestellte Propionsäureäther lieferten identische Produkte.

Dass der letztere, von welchem Herr Krämer die Güte hatte, uns eine grössere Menge freundlichst zur Verfügung zu stellen, in der That reiner Propionsäureäther ist, ergaben folgende zwei Dampf-

dichten der bei 98—99° siedenden Substanz: $D = 50.68$ und 52.05; berechnet $D = 51$.

Der Propionsäureäther ward in einem Oelbade erwärmt, indem die Kochflasche mit einer aufwärts gerichteten Vorlage verbunden war, welche das Natrium in dünnen Stücken enthielt und ihrerseits einen Rückflusskühler trug; ein Apparat den Frankland zuerst benutzt und genau beschrieben hat (Ann. 138, 207). Je mehr Natrium der Aether hierbei löste, um so höher musste für die Fortsetzung der Operation das Oelbad erwärmt werden. Nach 6 Stunden war die nothwendige Temperatur auf 140° gestiegen und der Aether stark gebräunt und fast erstarrt. Die Operation ward nun unterbrochen. Der Aether hatte etwa ⅔ eines Aequivalentverhältnisses an Natrium gelöst: nämlich 100 Grm. des Aethers hatten bei einem Versuch 13, bei zwei anderen Versuchen 16 Grm. Natrium gelöst, während der Theorie nach 102 Theilen Propionsäureäther 23 Theile Natrium entsprechen.

Die der gelösten Natriummenge aequivalente Essigsäure ward mit dem 3-fachen Volum Wasser verdünnt dem Reactionsprodukt zugesetzt, die oben aufschwimmende Flüssigkeit abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.

Sie fing bei 79° an zu sieden. Die zwischen 79 und 80° übergehende Flüssigkeit erwies sich durch den Geruch und eine Dampfdichtebestimmung als ein Gemenge von Alkohol und Essigäther. Die Siedetemperatur stieg bis gegen 300°. Die über 250° siedende Portion war dickflüssig und braun. Aus der im Verhältniss grössten Menge, die nach mehrfacher Fractionirung zwischen 180 und 205° überging, gelang es den
Propionyl-propionsäureäther $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2COOC_2H_5$ rein abzuscheiden, als eine dem Acetessigäther ähnlich, jedoch noch angenehmer riechende Flüssigkeit, welche zwischen 198 und 202° siedete, indem ein bei 90° beginnender Thermometer von Dr. Geisler ganz im Dampf stak. Den Siedepunkt mit völliger Genauigkeit festzustellen wird erst gelingen, wenn eine grössere Menge der Substanz zu Gebote steht. Da jedoch die Dampfdichten der zwischen 198 und 200° siedenden Fraction, 80.19 und 80.64, der berechneten Dampfdichte 79 näher liegen, als die Dampfdichten der zwischen 200 und 202° liegenden Fraction (80.92 und 81.18), während die bei 197—198° siedende Fraction die Dampfdichte 77.87 zeigte, scheint der wahre Siedepunkt bei 199° zu liegen.

Die Siedepunktsdifferenz zwischen dem Acetessigäther und dem Propionyl-Propionsäureäther wäre demnach etwa 19°, während man bei dem Unterschiede in der Zusammensetzung von $(CH_2)_2$ eine etwa doppelt so grosse Differenz erwarten konnte.

Das specifische Gewicht unseres Aethers ist bei $0^{0} = 0.9048$ bei $15^{0} = 0.9827$.

Natrium wird sehr lebhaft von demselben gelöst, indem Wasserstoff entweicht. Versuche, namentlich um die dem Aether entsprechende Ketonsäure (Propionyl-propionsäure) sowie andere Derivate des Aethers zu erhalten, für welche bisher das Material nicht ausreichte, sollen den Gegenstand weiterer Mittheilungen bilden [1]).

In zwei Punkten unterscheidet sich unser Aether vom Acetessigäther; er giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und wird von Quecksilberoxyd nicht in Quecksilberderivate umgewandelt.

Wenn man den Acetessigäther mit Quecksilberoxyd, am besten mit frischgefälltem schüttelt, so erwärmt er sich lebhaft und erstarrt zu einer weissen unlöslichen Masse. Derselbe erwies sich durch Analyse als ein Gemenge der von Lippmann beschriebenen Verbindung $(CH_3 COCH . COOC_2 H_5)_2 Hg$ mit einer quecksilberreicheren, vermuthlich $(CH_3 CO . C . COOC_2 H_5) Hg$.

Mit dem Propionyl-propionsäure-äther gelingt es nicht, eine ähnliche Verbindung zu erzeugen.

Eine Frage, welche mit der Einwirkung des Natrium auf Säureäther nahe zusammenhängt, ob nicht auch die Aldehydäther (Acetale) von Natrium entsprechend umgewandelt werden, können wir nach Versuchen mit Acetal, Methylacetal und Methyl-Aethylacetal negativ beantworten. Keine dieser Substanzen wird von Natrium angegriffen.

---

183. Th. Norton und A. Oppenheim: Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Acetessigäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXXVII.)

Vorgetragen in der Sitzung vom 26. März von Hrn. Oppenheim.

Dass Schwefelkohlenstoff mit dem Rohprodukt der Einwirkung des Natriums auf Essigäther lebhaft reagirt, ist bereits vor mehreren Jahren von einem von uns gemeinsam mit Hrn. Pfaff hervorgehoben worden. Auch reiner Natriumacetessigäther wird von Schwefelkohlenstoff angegriffen. Im letzteren Falle konnte das Einwirkungsprodukt jedoch nicht krystallinisch erhalten werden und wir zogen es daher vor, den rohen Natriumessigäther, bekanntlich ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetessigäther, mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln. Die Einwirkung ist bereits bei schwacher Erwärmung eine sehr lebhafte. Das feste dunkelbraune Produkt ward abfiltrirt

---

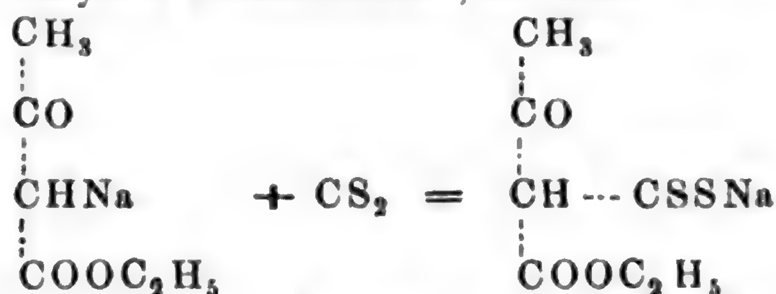
[1]) Da ich genöthigt bin meine Arbeiten während einiger Zeit zu unterbrechen, so wird zunächst Hr. Hellon diese Versuche weiterführen. Oppenheim.

und mit wenig kaltem Wasser gewaschen bis eine hellrothe Masse übrig blieb.

Aus dem sehr dunkel gefärbten Filtrat, welches auf Säurezusatz Schwefelwasserstoff entwickelt und zum grössten Theil wohl aus den bekannten Zersetzungsprodukten des xanthogensauren Natrons (thiokohlensaurem Natrium) und aus Schwefelnatrium besteht, konnte durch weiteres Eindampfen und Umkrystallisiren kein reines Produkt gewonnen werden.

Die Untersuchung musste sich desshalb auf den hellgefärbten Rückstand beschränken. Derselbe ward durch Umkrystallisiren aus Wasser in schönen ziegelfarbigen Nadeln mit grünlichem Reflex erhalten.

Die Hoffnung, einfach das der folgenden Gleichung entsprechende Derivat, eine acetylirte Thiomalonsäure, zu haben:



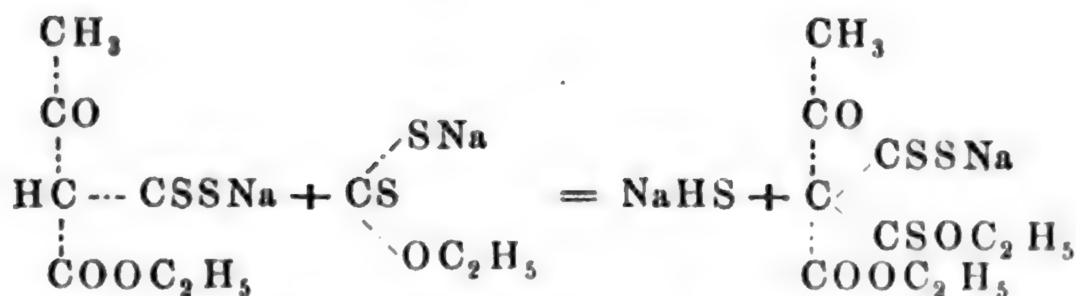
$$\begin{matrix} CH_3 & & & & CH_3 \\ \vdots & & & & \vdots \\ CO & & & & CO \\ \vdots & & & & \vdots \\ CHNa & + & CS_2 & = & CH \cdots CSSNa \\ \vdots & & & & \vdots \\ COOC_2H_5 & & & & COOC_2H_5 \end{matrix}$$

sollte sich nicht bestätigen. Es ergab sich vielmehr, dass die Substanz auf ein Atom Natrium nicht zwei sondern drei Atome Schwefel enthält. Dies Resultat ward durch Darstellung des Calciumsalzes bestätigt, kleiner schön kirschrother Nadeln, die beim Mischen einer concentrirten Chlorcalciumlösung mit der Lösung des Natriumsalzes allmählich auskrystallisiren. Achtzehn Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Natrium und Calcium stimmen mit der Formel $C_{10}H_{13}S_3NaO_4$, resp. $(C_{10}H_{13}S_3O_4)_2Ca$ nahe überein.

Die in Wasser kaum lösliche Säure $C_{10}H_{14}S_3O_4$ durch Salzsäure aus dem Natriumsalze gefällt, bildet dunkelorangerothe perlmutterglänzende Schuppen (sehr ähnlich dem Azobenzol). Sie zersetzt sich leicht beim Eindampfen ihrer Lösungen in Alkohol oder Essigäther, worin sie sehr löslich ist. Dabei bildet sich in kleiner Menge eine schön grün reflectirende krystallisirte und eine amorphe rothe Substanz, beide sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und bisher nicht weiter untersucht. Die Analysen der Säure führten deshalb zu weniger übereinstimmenden Resultaten als diejenigen ihrer Salze.

Mit Quecksilberchlorid, Bleinitrat und concentrirter Zinksulfatlösung giebt das Natriumsalz orange gefärbte Niederschläge, mit Eisensalzen braune, mit Silbernitrat einen dunkelrothen leicht braun werdenden, mit Kupfersulfat einen schwarzen Niederschlag.

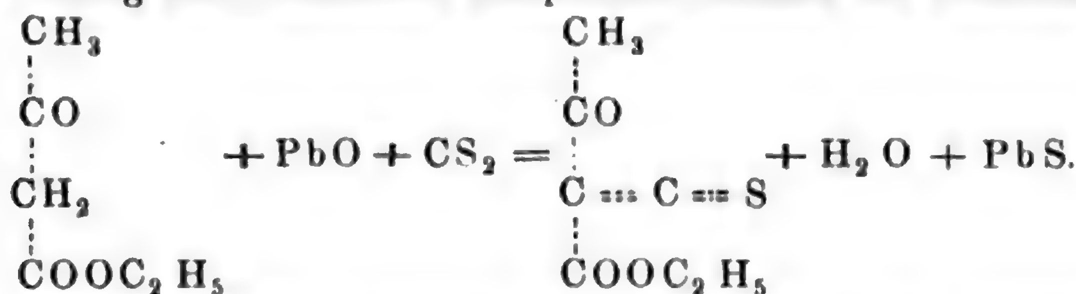
Die obige Formel kann durch Austritt von $SNaH$ aus der gesuchten oben formulirten Thiosäure und Natriumxanthogenat und Aneinanderlagerung der Reste erklärt werden.



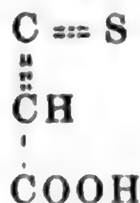
Beim Kochen mit Natronlauge am Rückflusskühler, wobei das Salz zuerst eine purpurrothe Farbe annimmt, die später verschwindet, entstehen reichliche Mengen von Alkohol und das Salz einer neuen, in Wasser sehr leicht löslichen orangerothen Säure, die den Gegenstand weiterer Untersuchungen bildet.

Sehr merkwürdig ist die gleichzeitige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und von Metalloxyden (Bleioxyd oder Zinkoxyd) auf Acetessigäther, welche im geschlossenen Rohr schon bei 100° statt hat. Es bildet sich dabei wenig Kohlenoxysulfid und eine harte Masse meist Bleisulfid, aus welcher kochender Alkohol ein Product aufnimmt, das in schönen, wolligen, kleinen, strohgelben Nadeln krystallisirt und trotz eines etwas irregulären Schmelzpunktes sehr scharfe analytische Resultate giebt.

Bei 152° weich werdend, erleidet es zwischen 156 und 162° völlige Schmelzung. Die Analysen führen auf die Formel $C_7 H_8 SO_3$ und Bildung und Constitution entsprechen demnach der Gleichung



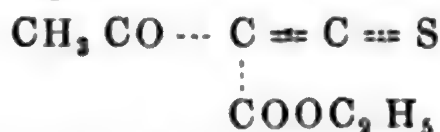
Es wäre dies das Acetylderivat einer Säure von der Formel



Die Einwirkung von alkoholischem Kali und Quecksilberoxyd auf die beschriebene Substanz, welche den Gegenstand weiterer Untersuchungen bildet, ist eine sehr schwierige.

Für die soeben beschriebenen Verbindungen schlagen wir zunächst folgende Namen vor: für die Säure $C_{10} H_{14} S_3 O_4$ den Namen: Thiorufinsäure und für ihre Salze den: thiorufinsaure Salze, um dadurch die lebhafte Farbe dieser Verbindungen und die Rolle auszudrücken, welche der grössere Theil des Schwefels in ihnen spielt.

Die Constitution dieser Substanzen durch ihre Benennung auszudrücken, möchte sich für's Erste nicht empfehlen, sowohl ihrer Complication wegen, als auch, weil zur vollständigeren Kenntniss ihrer Constitution noch weitere Versuche nöthig sind, welche bei der geringen Ausbeute (10 pCt. des angewandten Natriums an thiorufinsaurem Natrium) bisher noch nicht angestellt werden konnten. Dagegen lässt sich der Körper



leicht durch einen rationellen Namen bezeichnen.

Geben wir der noch nicht erhaltenen Säure S == C ::: CH --- COOH, deren acetylirter Aether er ist, den Namen: Thiocarbo-essigsäure, so wird man ihn als Thiocarbo-acetessigäther bezeichnen müssen. Die Ausbeute an dieser Substanz ist günstiger; sie entspricht etwa 6 pCt. des angewandten Acetessigäthers, mit dessen Ueberschuss das bei der Reaction entstehende Schwefelblei durchtränkt ist.

Correspondenzen.

184. G. Wagner, aus St. Petersburg am 14/26. März.

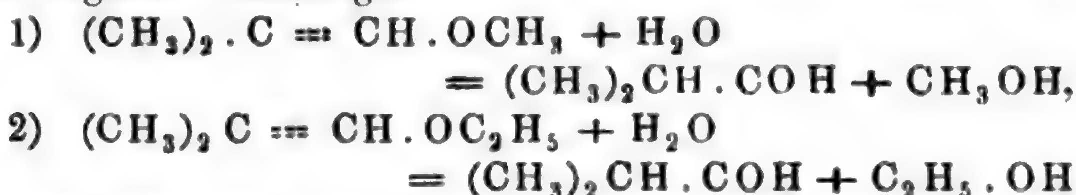
Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 10/22. März 1877.

Es werden folgende Untersuchungen der HH. A. Eltekoff und G. Lagermark aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Charkow verlesen:

Hr. A. Eltekoff hat einige Derivate des von Hrn. A. Butlerow, durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Isobutylenbromür, hergestellten Isocrotylbromürs ($(CH_3)_2C ::: CH Br$) studirt. Diese Verbindung zeigt bekanntlich ein von den anderen substituirten Kohlenwasserstoffen abweichendes Verhalten gegen Haloidwasserstoff entziehende Mittel. Unfähig durch Bromwasserstoffabspaltung in ein Crotonylen überzugehen, liefert sie, wie Hr. Butlerow gezeigt hat, mit Natriumäthylat behandelt, das sogenannte Aethylisocrotyloxyd [$(CH_3)_2CH == CH . OC_2H_5$]. In der Absicht, den Aether in Isocrotyl- und Aethylalkohol umzuwandeln, behandelte ihn Hr. Butlerow mit schwacher Schwefelsäure, erhielt aber dabei, statt der erwarteten Alkohole, eine Flüssigkeit, welche gegen 60° siedete, mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung bildete und nach Aceton roch. Diese merkwürdige Reaction hat Hr. Eltekoff wiederholt und

beiläufig auch das Verhalten des correspondirenden Methyläthers gegen Schwefelsäure untersucht.

Methylisocrotyloxyd wurde als ein zwischen 70—74° siedendes Liquidum durch Erhitzen von Natriummethylat mit Isocrotylbromür in zugeschmolzenen Röhren bis 130—140° während 3—4 Stunden erhalten. Dasselbe löste sich nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen auf 140° mit einer einprocentigen Schwefelsäurelösung in der letzteren bis auf einige ölige Tropfen auf und ging dabei in eine bei 61° siedende, aldehydartig riechende Flüssigkeit über, welche mit zweifach schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung bildete, ammoniakalische Silbernitratlösung reducirte und an der Luft sich oxydirte. Feuchtes Silberoxyd führte sie in ein Silbersalz, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte und dessen Silbergehalt dem des Silberbutyrats entsprach, über. Die so charakterisirte Substanz ist also nichts anderes, als Isobutylaldehyd. Dieselben Eigenschaften besitzt, wie Hr. Eltekoff dargethan, auch die oben erwähnte Verbindung, welche Hr. Butlerow, aus den angeführten Gründen, für Aceton zu halten geneigt war und zu der man aus dem Aethylisocrotyl auf gleichem Wege wie aus dem Methyläther gelangt. Was nun die Interpretation der soeben besprochenen Verwandlungen anbelangt, so hat wohl die von Hrn. Eltekoff vorgeschlagene Auffassung, welche durch folgende Gleichungen



$$1)\quad (CH_3)_2.C = CH.OCH_3 + H_2O = (CH_3)_2CH.COH + CH_3OH,$$

$$2)\quad (CH_3)_2C = CH.OC_2H_5 + H_2O = (CH_3)_2CH.COH + C_2H_5.OH$$

veranschaulicht wird, viel Gewinnendes, aber ihr fehlt eine thatsächliche Bestätigung, da Hr. Eltekoff unterlassen hat, die Bildung von Methyl- oder Aethylalkohol zu constatiren. — Hr. Butlerow bemerkt zu dieser Abhandlung, auch ihm erscheine die Bildung von Isobutylaldehyd zwar viel natürlicher, als die des Acetons, die er übrigens niemals für definitiv erklärt habe; der von Eltekoff festgestellte Uebergang des Aethylisocrotyloxyds in Isobutylaldehyd erkläre die Reaction in fasslicher Weise und rücke dieselbe den allgemeinen Analogien näher, aber er könne nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, dass auch die Entstehung des Isobutylaldehyds aus der Isocrotylgruppe nicht bloss auf einer einfachen Spaltung des Aethers, sondern ausserdem noch auf der Umwandlung der Gruppe $C''(CH_3)_2$ in $CH(CH_3)_2$ beruht und dass die Bildung des Aldehyds die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens von Aceton, dessen Abwesenheit unter den Reactionsprodukten nachzuweisen Hr. Eltekoff versäumt hat, nicht ausschliesst. Die Bildung des letzteren auf Kosten der Isocrotylgruppe würde der so oft beobachteten Spaltung ungesättigter Substanzen an der Stelle der sogenannten doppelten Bindung entsprechen und der Uebergang der Gruppe $C''(CH_3)_2$, welche

bei dieser Zersplitterung des Moleküls isolirt werde, in $CO(CH_3)_2$ sei ebenso naturgemäss, wie ihre Umwandlung in das Radical Isopropyl.

Ausser den erwähnten Derivaten des Isocrotylbromürs hat Hr. Eltekoff das nächst höhere Homologe desselben aus käuflichem Amylen in folgender Weise dargestellt. Das von Kahlbaum bezogene Amylen (Siedep. 25° bis 38 — 39°) wurde in Bromür übergeführt und dieses mit weingeistiger Kalilauge behandelt, wobei darauf, Acht gegeben wurde, dass die Temperatur während der Reaction 40—50° nicht überstieg. Das auf diese Weise erhaltene Monobromamylen wurde fractionirt und die zwischen 113 — 125° siedende Hauptportion mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge, in zugeschmolzener Röhre, 3 — 4 Stunden lang auf 140 — 150° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde alsdann in Wasser gegossen, die aufschwimmende Oelschicht abgehoben, rectificirt und dabei, ausser Valerylen, eine bei 111 — 114° übergehende Flüssigkeit, welche dem Isocrotyläther durchaus ähnelte, abgeschieden. Diese ist ein leicht bewegliches Liquidum, von eigenthümlichem, an Aethylisocrotyloxyd erinnernden Geruch, welches weder mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silberlösung Niederschläge bildet, noch mit Natriumbisulfit in krystallinische Verbindung eingeht. Die ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte führt zu der Molekularformel des Aethylvaleryloxyds $C_5H_9O.C_2H_5$. Diese Substanz, mit Schwefelsäure von derselben Concentration und unter denselben Verhältnissen wie die oben besprochenen Verbindungen behandelt, lieferte eine Flüssigkeit, welche mit saurem, schwefligsauren Natron zu einem Magma schuppenartiger Krystalle erstarrte, einen aldehydartigen Geruch besass, bei circa 85° siedete, ammoniakalische Silberlösung reducirte und an der Luft sich leicht oxydirte. Die dabei resultirende Säure wird bei 0° nicht fest, ist sehr schwer in Wasser löslich und liefert ein Silbersalz, welches aus heisser, wässeriger Lösung in kleinen, zu schönen Krystallen zusammengewachsenen Federchen anschiesst, in 175 Theilen Wasser löslich ist und, nach der ausgeführten Silberbestimmung, sich als valeriansaures Silber erwies. Den angeführten Eigenschaften des Aldehyds und der Säure Rücksicht tragend, erklärt Hr. Eltekoff diese Verbindungen für Methyläthylessigsäure[1]) und den ihr correspondirenden Aldehyd

[1]) Ich muss hervorheben, dass Hr. Eltekoff, auf die Verschiedenheit dieser Säure von der normalen Valeriansäure, Trimethyl- und Isopropylessigsäure weisend, nichts über die Beziehung derselben zu der von Saur bereits vor beinahe zwei Jahren, synthetisch dargestellten mittheilt und ebenso kann ich nicht unbeachtet lassen, Hr. Eltekoff bei der Anführung vor ihm existirender Thatsachen, welche über die Natur des Gährungsamylalkohols Aufschluss geben, nur der von Pasteur, Pedler und von Erlenmeyer (in Gemeinschaft mit C. Hell) ausgeführten Untersuchungen gedenkt und die übrigen in der Literatur sich vorfindenden Angaben, z. B. die Le Bel's, Ley's u. s. f. mit keinem Worte erwähnt.

und folgert daraus die Structur $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C = CH.OC_2H_5$ für den Aethylvaleryläther[1]), die Anwesenheit von unsymetrischem Methyläthyläthylen $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C = CH_2$ in dem käuflichen Amylen und die Constitution $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2OH$ für den optisch activen Gährungsamylalkohol.

Den in der vorigen Correspondenz ausführlich besprochenen, von Hrn. A. Wischnegradsky gelieferten Nachweis der Structur der Amylene, welche durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge aus dem Jodür des Gährungsamylalkohols erhalten werden, führte Hr. Eltekoff auf anderem Wege aus. Er wandelte die besagten Pentylene in Bromüre um, behandelte die letzteren mit alkoholischer Kalilauge und erhielt dabei, neben Valerylen (Siedep. 35°), eine bei 111—114° siedende Flüssigkeit, welche in jeder Beziehung mit dem Aethylvaleryloxyd identisch war. Da nun letzteres nur aus dem unsymetrischen Methyläthyläthylen entstehen kann und da die Identität des neben dem Aether sich bildenden Valerylens mit dem von Bruylants studirten Isopropylacetylen ($(CH_3)_2CH.C \equiv CH$), welches nur aus einem Pentylen, nämlich dem Isopropyläthylen producirbar ist, wie sogleich gezeigt wird, keinem Zweifel unterliegt, so bestätigen diese Versuchsergebnisse die Richtigkeit der von Hrn. Wischnegradsky gefolgerten Schlüsse. Das erwähnte Valerylen siedet bei 35°, liefert mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag und wirkt unter Wärmeentbindung auf eine ammoniakalische Silberlösung ein. Der weisse Niederschlag der Silberverbindung ist nicht krystallinisch, leichter als Wasser und verändert sich wenig unter dem Einflusse des Lichts. Bei der Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium wird das Silber in der Verbindung durch Jod ersetzt und auf diese Weise das bei 140° constant und ohne jede Spur von Zersetzung siedende, gegen das Licht sehr beständige Jodisopropylacetylen erhalten. Ein in der Absicht aus dem letzteren (durch Erhitzen mit Natriumäthylat) einen wasserstoffärmeren Aether ($C_5H_7.OC_2H_5$) als das Aethylvaleryloxyd darzustellen unternommener Versuch scheiterte. Statt des erwarteten Aethers wurde Isopropylacetylen zurückgebildet. Natrium löst sich, unter Wasserstoffentwickelung und unter Bildung einer krystallinischen Verbindung, leicht in Isopropylacetylen. Die Krystalle sind, wenn man sie vor der Einwirkung der

---

[1]) Auch die Entstehung des Valeraldehyds aus Aethylvaleryloxyd ist nicht vollständig studirt worden. Für oder gegen die gleichzeitige Bildung von Aethylalkohol, welcher gemäss der Gleichung $C_5H_9.OC_2H_5 + H_2O = C_5H_{10}O + C_2H_5OH$ entstehen müsste, liegen keine Beweise vor.

Luft durch eine Schicht des Kohlenwasserstoffes schützt, vollkommen farblos und bestehen aus beträchtlich grossen, tafelförmigen Plättchen, trüben sich aber rasch an der Luft und zerfallen dabei in ein Pulver. Wasser reducirt die Verbindung zu Isopropylacetylen.

Die HH. Lagermark und A. Eltekoff haben das Experiment von Berthelot, welches ihm den Vinylalkohol geliefert haben soll, unter Einhaltung der von diesem Forscher angegebenen Bedingungen wiederholt (cfr. diese Berichte X, S. 637).

In Betreff der von Hrn. Eltekoff hergestellten Methyläthylessigsäure macht Hr. Butlerow bekannt, dass Frl. Lermontoff mit dem Studium dieser Säure beschäftigt ist. Die von Saur aus Methyläthylacetessigester erhaltene, aber nicht eingehender untersuchte Valeriansäure hat Frl. Lermontoff in der Absicht ihre Eigenschaften kennen zu lernen und sie in den ihr correspondirenden Amylalkohol überzuführen nach der gewöhnlichen Verfahrungsweise vermittelst des secundären Butylcyanürs, welches aus dem nach der Methode von G. Wagner hergestellten Methyläthylcarbinol gewonnen war, dargestellt und spricht den Wunsch aus, es möchte ihm überlassen werden diese angefangene Untersuchung zu Ende zu führen.

Hr. W. Alexejeff hat gefunden, dass Anilin und Wasser sich gegenseitig lösen, aber selbst bei 150° nicht in jedem Verhältnisse mischbar sind. 100 Theile einer Lösung von Anilin in Wasser enthalten:

bei 16°	3.11	pCt. $C_6H_5 . NH_2$
- 56°	3.58	- - -
- 82°	5.18	- - -

100 Theile einer Lösung von Wasser in Anilin enthalten:

bei 8°	4.58	pCt. H_2O
- 25°	4.98	-
- 39°	5.43	-
- 68.°6	6.04	-

Ein Gemisch beider Verbindungen siedet bei 99°. Butylalkohol verhält sich gegen Wasser in analoger Weise, wie der Amylalkohol. Auch hier tritt mit zunehmender Temperatur ein Minimum der Löslichkeit ein.

Hr. J. Sorokin bespricht die Gewinnung von Blausäure aus ihren Lösungen vermittelst der Destillation. Cyanwasserstoffsäure geht bei der Rectification ihrer wässerigen Lösungen nur äusserst langsam über, so dass eine vollständige Extraction derselben das Abdestilliren der Hälfte, oder sogar $\frac{3}{4}$ der Lösung erheischt. Dabei kann die Anwesenheit der Säure in den ersten Fractionen des Destillats durch die Reaction des Berlinerblaus nachgewiesen werden; in den folgenden Fractionen aber, desgleichen auch bei der Rectification verdünnter Lösungen (z. B. auf 100 Cc. Wasser 0.3 Mg. CNH) äussert sich diese

Reaction nicht und auf das Vorhandensein der Säure kann nur aus der Trübung des Destillats, wenn es in einer Silbernitratlösung enthaltenden Vorlage aufgefangen wird, geschlossen werden. Aus Lösungen in defibrinirtem Blute beginnt die Blausäure gleich zu Anfang der Destillation sich zu verflüchtigen; die Quantität des übergehenden Cyanwasserstoffs hängt aber nicht von der Concentration der Lösung, sondern von dem Verdichtungsgrade des Blutes ab. Es kann im Falle einer raschen und beträchtlichen Blutverdichtung passiren, dass von der Säure so wenig übergeht, dass ihre Anwesenheit nicht constatirt werden kann. Deshalb können nur positive, aber nicht negative analytische Resultate in der gerichtlichen Medicin von Bedeutung sein und ist die Rectification als eine Extractionsmethode von Blausäure aus den Geweben durch sie vergifteter Menschen weder für die qualitative, noch quantitative Analyse genügend. Empfehlenswerth ist folgendes Verfahren, welches auf der bereits von Naudin und F. de Montholon studirten Zersetzung wässeriger oder weingeistiger Lösungen von Cyankalium im Kohlensäure-, Luft- und Wasserstoffstrome beruht. Die auf diese Weise frei werdende Blausäure wird in einer fünfprocentigen Kalilösung ohne jeglichen Verlust aufgefangen und quantitativ nach der Liebig'schen Titrirmethode bestimmt.

Hr. Butlerow theilt für Hrn. O. Miller mit, dass dieser Chemiker, in Betracht der von einigen Forschern unternommenen Untersuchungen der Nitroderivate der Phtal- und Terephtalsäure, sich genöthigt sieht, schon jetzt anzugeben, dass er beim Nitriren der Phtalsäure ausser der bereits bekannten Nitrosäure, eine mit dieser isomere, bei 160° unzersetzt schmelzende, erhalten hat.

Hr. Lubawin verliest eine Abhandlung des Hrn. J. Iwanoff über das Verhalten von Chlorlithiumlösungen zu dem Boden. Die Analyse der zu diesen Versuchen verwendeten Erde lieferte folgende Resultate: 1000 Thle. der bei 115° getrockneten und durch ein Sieb mit Oeffnungen von 1 Mm. gesäeten Erde enthielten:

von organischen Verbindungen und chemisch gebund. Wasser	58.802
von anorganischen Substanzen - - - - -	941.198
	1.000.000

Bei der Behandlung mit Salzsäure (spec. Gew. 1.15) gingen in Lösung über	80.652
Bei der Behandlung mit Salzsäure (spec. Gew. 1.15) blieben ungelöst	919.348
	1.000.000

Der von ClH aufgenommene Theil enthielt:

SiO_2	0.160	CO_2	0.201
P_2O_5	1.400	Cl	0.862
SO_3	0.429	Fe_2O_3	18.080

Al_2O_3	11.004	MgO	1.235
Mn_3O_4	0.621	K_2O	0.927
CaO	24.820	Na_2O	0.714

organische Substanzen und chemisch gebundenes Wasser 20.621.

Der unlösliche Rückstand bestand aus:

SiO_2 (löslich in kohlensauren Alkalien)	37.869
SiO_2 (unlöslich)	735.630
Fe_2O_3 und Al_2O_2	97.024
CaO	8.720
MgO	0.315

K_2O und N_2O wurden nicht bestimmt

organische Substanzen 38.181.

Die Experimente wurden in der Weise ausgeführt, dass eine gewogene Quantität der Erde in einem Kolben mit einer Lösung von bestimmtem Chlorlithiumgehalte 3×24 Stunden stehen gelassen und, von Zeit zu Zeit (5 bis 7 Mal des Tages) geschüttelt wurde. Alsdann filtrirte man die Lösung von der Erde ab und bestimmte ihren Gehalt an CaO, MgO, K_2O, Na_2O, Li_2O[1]) und Cl. Zu den in der folgenden Tabelle angeführten Bestimmungen wurden je 300 Gr. Erde und 600 Cc. einer Chlorlithiumlösung, welche in einem Liter 6.102 Gr. LiCl (ungefähr $\frac{1}{7}$ des Molekulargewichts von LiCl) enthielt, genommen.

Versuche	Gehalt an Li_2O in 600 Cc. der Lösung vor dem Experimentiren	Gehalt an Cl in 600 Cc. vor dem Experimentiren	600 Cc. der Lösung enthielten nach dem Experimentiren						Die Quantität des von der Erde absorbirten Li_2O	
			CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	Cl	in Gr.	in pCt.
1	1.2924	3.0581	0 2408	0.0219	—	0.1845	1 0536	3.0600	0.2388	18.47
2	-	-	0.2500	0.0198	0.1947		1.0435 / *1.0336	3.0597	0.2489 / *0.2588	19.25 / *20.00
3	-	-	0.2435	0.0232	—	0.1901	1.0681	3.0612	0.2243	17.35
4	-	-	0.2409	0.0217	0.0018	0.1832	1.0590	3.0579	0.2334	18.05
5	-	-	0.2461	0.0242	—	0.1900	1.0482 / *1.0277	3.0596	0.2442 / *0.2647	18.89 / *20.48
Mittel	-	-	0.2437	0.0225	0.00045	0.18695	1.04767	3.0599	0.24472	18.927

Lithium wurde als LiCl durch ein Gemisch von Alkohol und Aether von KCl und NaCl abgeschieden und als Sulfat bestimmt. Die mit einem Stern versehenen Zahlen sind aus Controllversuchen, in welchen das Lithium als Li_3PO_4 abgeschieden und bestimmt wurde, abgeleitet worden.

---

[1]) Der Gehalt an Lithium wurde in Form von Li_2O ausgedrückt, um die Vergleichung der Resultate dieser Experimente mit den Ergebnissen der mit anderen Salzen von den früheren Forschern ausgeführten Untersuchungen zu erleichtern.

Die zweite Tabelle repräsentirt Experimente, welche mit je 200 Gr. Erde und 500 Cc. Chlorlithiumlösung, die in 1 Liter 4 25 Gr. Li Cl ($\frac{1}{10}$ des Chlorlithiummoleculargewichts) enthielt, ausgeführt worden sind.

Versuche	Der Gehalt an Li_2O in 500 Cc. vor dem Experimentiren	Der Gehalt an Cl in 500 Cc. vor dem Experimentiren	500 Cc. enthielten nach dem Experimentiren						Die Menge des von der Erde absorbirten Li_2O	
			CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	Cl	in Gr.	in pCt.
1	0.7500	1.7750	0.2215	0.0185	0.0628		0.5982	1.7800	0.1518	20.24
2	-	-	0.2200	0.0139	—	0.0574	0.6000	1.7762	0.1500	20.00
3	-	-	0.2190	0.0187	wurde nicht bestimmt		0.6014	1.7801	0.1486	19.82
4	-	-	0.2225	0.0144	0.0012	0.0563	0.5924	1.7692	0.1576	21.02
5	-	-	wurde nicht bestimmt		0.0008	0.0609	0.5999	1.7810	0.1500	20.00
Mittel	-	-	0.22075	0.0163	0.00066	0.0582	0.5983	1.7775	0.1516	20.21

Aus den angeführten Analysen geht hervor: 1) dass die zu diesen Versuchen verwendete Erde aus den Chlorlithiumlösungen, unter den angeführten Versuchsbedingungen 17.35 bis 21.02 pCt. Li absorbirt und 2) dass anstatt des absorbirten Lithiums, die Lösung der Erde eine demselben beinahe äquivalente Menge von $Ca Cl_2$, $Mg Cl_2$, $Na Cl_2$ und blos Spuren von Kalium entzieht. Dieselbe Erde absorbirte unter denselben Versuchsbedingungen folgende Quantitäten von K Cl und Na Cl:

Qualität der Flüssigkeit	Der Gehalt an K_2O und Na_2O in 500 Cc. vor dem Versuche	Der in 1 Liter der Lösung enthaltene Theil des Moleculargewichts	In 500 Cc. Gramm	Gewicht der Erde	Die Menge der genommenen Lösung	In 500 Cc. waren aufgelöst nach dem Experimentiren		Absorbirt von der Erde		Dauer des Versuches
						K_2O	Na_2O	Gr.	pCt.	
K Cl	2.175	0.1	3.73	200	500	1.5225	0.0946	0.6525 K_2O	30.91	72 Stunden
Na Cl	1.550	0.1	2.927	200	500	—	1.2994	0.2506 Na_2O	16.16	

Daraus ergiebt sich, dass die Quantität des absorbirten Lithiums der des Natriums, wenigstens unter den gegebenen Versuchsbedingungen, sehr nahe steht und bedeutend geringer, als die des Kaliums ist. Ein solches Verhalten des Lithiums giebt über sein Vorfinden in dem Wasser vieler Mineralquellen Aufschluss.

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatoff geben an, dass beim Chloriren von p- und o-Dichloranilin ein und dasselbe Trichloranilin (Schmelz. 95°) und aus dem letzteren ausserdem noch, dass bei 67°, 5 schmelzende Trichloranilin entstehen.

Nitrobenzol liefert beim Chloriren zuerst $m C_6 H_4 Cl NO_2$ und, in geringer Menge, $p C_6 H_4 Cl NO_2$ und alsdann $p C_6 H_3 Cl_2 NO_2$

(Schmelz. 55°), o$C_6H_3Cl_2NO_2$ (Schmelz. 43°) und $C_6H_3\underset{1}{Cl}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{3}{NO_2}$. Aus dem letzteren wurde ein neues Dichloranilin ($C_6H_3\underset{1}{Cl}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{3}{NH_2}$), welches bei 23—24° schmilzt, bei 252° siedet, ein zwischen 156—157° schmelzendes Acetylderivat und das benachbarte $C_6H_3Cl_3$ (Schmelz. 53—54°) giebt, gewonnen.

Hr. N. Menschutkin verliest für Hrn. C. O. Cech eine Abhandlung über die Einwirkung des Toluidins und Aethylamins auf Chloralhydrat. Diese Verbindungen liefern in Gegenwart von Kaliumcyamid substituirte Amide des Chlorals: Das Chloraltoluidid ($C_9H_9Cl_2NO$) und Aethylamidodichloraldehyd $C_4H_7Cl_2NO$.

Hr. F. Wreden theilt über die Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen mit. Berthelot hat bekanntlich dargethan, dass aromatische Kohlenwasserstoffe durch Hydrogenisation mittelst Jodwasserstoffsäure in gesättigte Verbindungen übergeführt werden. So reducirte er z. B. Benzol zu C_6H_{14} (Siedep. 69°), Toluol zu C_7H_{16} (Siedep. 94—96) u. s. f. Hr. Wreden, dem es nicht gelungen war, das aus Camphersäure und Isoxylol hergestellte Hexahydroisoxylol in den Kohlenwasserstoff C_8H_{18} überzuführen, entschloss sich die Experimente von Berthelot, welche mit diesem Umstande nicht in Einklang zu bringen waren, einem erneuerten Studium zu unterwerfen. Die Reduction der Camphersäure, unter Einhaltung der von Berthelot angegebenen Bedindungen (1 Gr. der Säure wurde auf 280° während 24 Stunden mit 30 Cc. bei 0° rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt), führte zu einem Kohlenwasserstoffe, welcher, durch Natrium entwässert, beinahe vollständig von 116 bis 120° überging, die Zusammensetzung C_8H_{16}, die Dampfdichte 3.92 (die Formel C_8H_{16} verlangt 3.87), bei 0° das spec. Gewicht 0.781 und bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) 0.765 hatte. Ein Gemisch rauchender Salpeter- und Schwefelsäure wandelte ihn, bei gelindem Erwärmen, in Trinitroisoxylol um; rauchende Schwefelsäure wirkte auf ihn unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen gar nicht ein, langsam beim Erwärmen.

Es wurde dabei schweflige Säure entwickelt und eine undeutlich krystallinische Sulfosäure abgeschieden. Der Kohlenwasserstoff soll nicht fähig sein Brom zu addiren. Beim Zusammenbringen grösserer Mengen dieser Substanzen wurde viel Bromwasserstoff entbunden und Wärme frei. Als ein Ueberschuss von Brom genommen und die Reaction bis zur Erschöpfung der Bromwasserstoffentwickelung durch Erwärmen (nicht über 100°) unterstützt wurde, gelangte Hr. Wreden zu unbeständigen Substitutionsprodukten, welche unter dem Einflusse weingeistiger Kalilauge sich schwärzten und beträchtliche Quantitäten von Bromkalium abschieden. Beständigere oder gar krystallinische Verbindungen wurden nicht erhalten. Jod wirkt auf den Kohlenwasserstoff beim Erwärmen

unter stetiger Jodwasserstoffentwickelung ein. Die Reactionsprodukte repräsentiren eine braune, harzartige, jodhaltige Substanz und ein Oel, von dem der grösste Theil zwischen 90° und 120° und ein geringerer von 120 Antheil bis 140° überging. Brom reagirte mit der letzten Fraction bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bromwasserstoffabscheidung und lieferte ein weisses, krystallinisches Substitutionsprodukt, welches in Chloroform und Alkohol löslich war, bei 220° schmolz und durch rauchende Salpetersäure nitrirt wurde. Der bei 90—140° siedende Rest oxydirte sich (beim Erwärmen auf einem Wasserbade) unter dem Einflusse einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung langsam beinahe ausschliesslich zu Kohlensäure und Wasser. Da ein Uebergang nicht ausführbar erschien, versuchte Hr. Wreden diese Umwandung dadurch, dass er den Kohlenwasserstoff, nach der Verfahrungsweise von Behr und van Dorp, in Dampfform auf schwach geglühtes Bleioxyd einwirken liess, zu bewerkstelligen. Es ging aber dabei eine complicirte Reaction vor und es gelang nicht die Anwesenheit des Isoxylols unter den Reactionsprodukten zu constatiren. Käufliche (mit 1 Vol. Wasser verdünnte) Salpetersäure, Chromsäure, in essigsaurer oder wässeriger Lösung und ein Gemisch von $K_2 Cr_2 O_7$ und Schwefelsäure oxydiren den Kohlenwasserstoff unter Zersplitterung des Moleküls.

Die Hydrogenisation des Toluols, unter den Versuchsbedingungen von Berthelot (0.6 Cm. des Kohlenwasserstoffes wurden auf 280° 48 Stunden lang mit 20 Cm. bei 0° rauchender Jodwasserstoffsäure erwärmt), lieferte einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_7 H_{14}$, welcher beinahe vollständig von 94 bis 100° überging, die Dampfdichte 3.36 (berechnet 3.38), bei 0° das spec. Gew. 0.772 und bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) 0.758 hatte. Der auf diese Weise als Hexahydrotoluol charakterisirte Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, leicht bewegliches, flüchtiges Liquidum von einem an Hexahydroisoxylol erinnernden Geruch. Von Salpeterschwefelsäure wurde er bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erwärmen aber zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Endlich beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° (48 Stunden) derivirte eine Verbindung, welche unter 80° überging und sich gegen rauchende Salpetersäure bei 0° indifferent verhielt. Nachdem sie jedoch bei Zimmertemperatur mit der Säure längere Zeit gestanden, wurde Nitrobenzol erhalten. —

Aus diesen Versuchsergebnissen kann, nach der Meinung des Hrn. Wreden, die Unfähigkeit des Benzols und seiner Homologen mehr als 6 Atome Wasserstoff zu addiren und die Existenz einer besonderen Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Zusammensetzung durch $C_n H_{2n}$ ausgedrückt wird und welche ebenso, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe, einen geschlossenen Ring, aber nur aus einfachgebundenen Kohlenatomen, bilden, gefolgert werden. Er

glaubt auch durch seine Experimente bewiesen zu haben, dass diese Kohlenwasserstoffe, ebenso wie die Homologen des Methans, nicht im Stande sind in Reactionen der directen Verbindung zu treten und sich, wie jene, durch eine Beständigkeit gegenüber den Reagentien und durch Geneigtheit in complicirte Reactionen einzugehen, auszeichen. Andererseits weist Hr. Wreden auf ihr verhältnissmässig grosses spec. Gewicht und auf ihre Fähigkeit leicht in Verbindungen, welche den normalen Benzolring enthalten, überzugehen, also auf Eigenschaften, die zwischen ihnen und ihren Isomeren eine scharfe Grenze ziehen, hin.

Hr. F. Wreden spricht eine Vermuthung bezüglich der Structur der Camphersäuren aus. Dem Umstande, dass bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der rechten Camphersäure, Camphophoron $C_9H_{14}O$, welches nach Kachler ein Hydrobenzolderivat mit dem Radical Aethyl in der Seitenkette ist, erhalten wird und dass Mointessier aus dem Kupfersalz dieser Säure zu einem mit Tetrahydroisoxylol isomeren Kohlenwasserstoff gelangt war, Rücksicht tragend neigt er sich zu der Annahme hin, Tetrahydroisoxylol bilde sich nicht direct aus der rechten Camphersäure, sondern verdanke sein Entstehen einer anderen, in welche siche sich die erste, vor dem Uebergange in den Kohlenwasserstoff, isomerisirt. Als den aus der rechten Camphersäure, welcher er die Formel $C_6H_9\begin{cases}CH_2CH_3\\(CO_2OH)_2\end{cases}$ beilegt, ohne Umgruppirung entstehenden Kohlenwasserstoff, also als Tetrahydroaethylbenzol, bezeichnet Hr. Wreden den von Mointessier erhaltenen. Er beschäftigt sich jetzt mit Experimenten, welche über die Structur dieses Kohlenwasserstoffes Aufschluss geben können und interpretirt die Isomerisation der rechten Camphersäure durch die Annahme, die Aethylgruppe verwandle sich in zwei Methylgruppen, weshalb der optisch inactiven Säure die Constitution $C_6H_8\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOH)_2\end{matrix}$ zukommt. Wenn eine solche Anschauungsweise sich als eine richtige erweisen würde, so könnte, wie Hr. Wreden meint, auch der Uebergang des gewöhnlichen Camphers, welcher wahrscheinlich die normale Propylgruppe enthält, in die gewöhnliche Camphersäure in analoger Weise aufgefasst werden.

Ihr Correspondent macht eine vorläufige Mittheilung über einen Alkohol welchen er durch Zusammenbringen von Acroleïn mit Zinkaethyl erhalten hat. Die ausgeführten Analysen des Alkohols und seines Essigsäureresters, wie auch die Eigenschaft dieser Verbindungen 1 Mol. Brom zu addiren, führen zu der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$.

---

185. P. Townsend Austen: Specificationen von Patenten für die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

180, 391. John R. Thomas, Youngstown, Ohio. „Feuerfeste Ziegelsteine."

Datirt 25. Juli 1876.

Werden aus fein gebranntem Gyps, weichem feuerfesten Thon, Kieselsteinen, gepulverten feuerfesten Ziegeln, Sandsteinen, hartem feuerfesten Thon und Kalkwasser zusammengesetzt.

180, 394. P. H. Van der Weyde. Brooklyn, N.-Y. „Postmarken."

Datirt 25. Juli 1876.

Werden mit zwei verschiedenen Farben gedruckt. Die eine ist gewöhnliche, durch Hitze unzerstörbare Druckerschwärze, während die andere Kaliumbijodid (?) (flüchtig bei 149°) enthält.

180, 418. George S. Coleman, Dallas, Texas. „Arznei gegen Verstopfung."

Datirt 1. August 1876.

Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Natriumchlorid, verdünnte Schwefelsäure und Wasser.

180, 441. Jas. E. Weaver, Pittsbury, Pa. „Apparat zum Verdampfen."

Datirt 1. August 1876.

180, 461. Washington Beek, Pittsbury, Pa. „Glas-Gebläse."

Datirt 1. August 1876.

180, 467. Louis J. Duroux, Paris, Frankreich. „Reinigung des Terpentinöls."

Datirt 1. August 1876.

180, 470. A. D. Elbers, Hoboken, N.-J. „Bearbeitung von geschmolzenen Schlacken."

Datirt 1. August 1876.

Aus solchen wird Glaswolle dargestellt, indem sie im geschmolzenen Zustand der Wirkung eines rotirenden Schaufelrades ausgesetzt werden.

180, 478. Walter N. Hill, Newport, Rhode Island. „Heizen des Gases zum Gebrauch als Motor-Kraft."

Datirt 1. August 1876.

Die von der Einlöschung des Kalkes oder von irgend einer chemischen Reaction entwickelte Hitze wird zum Heizen des Gases benutzt.

180, 484. Gustav Magnus, Berlin, Preussen. „Composition für Billard-Kugeln und Processe zur Darstellung derselben."

Datirt 1. August 1876.

Die Composition besteht hauptsächlich aus Cautchouc, Schwefel, Bariumsulfat und einem färbenden Material.

180, 527. Leonard Billingrath, Atlanta, Ga. „Apparat zum Einmischen des Leuchtgases mit Luft."

Datirt 1. August 1876.

180, 563. **P. J. Dussaud und Joseph Duchez, Bordeaux, Frankreich.** „Gerben von Häuten.

Datirt 1. August 1876.

Alternirende Schichten von Häuten und inactivem Material werden mit einer gerbenden Lösung behandelt, das inactive Material wird alsdann durch Schichten von Tannin ersetzt und die Masse von neuem mit der gerbenden Lösung behandelt.

180, 564. **Louis H. G. Ehrhardt, Phil. Pa.** „Zollmarken."

Datirt 1. August 1876.

Die Marken werden auf ein Papier gedruckt, welches vorher mit einem Gemisch von Traganth, Stärke, Aluminiumacetat behandelt worden.

180, 659. **Chas. J. Secor, San Francisco, Cal.** „Amalgamiren von Erzen."

Datirt 1. August 1876.

Die Erze werden vermittelst Dampfes unter Druck zersetzt. Das Amalgamiren geschieht ebenfalls unter Dampfdruck.

180, 688. **D. Whitaker, Boston, Mass.** „Seife-Umschmelzen."

Datirt 1. August 1876.

180, 692. **Wm. A. Winder und Melville M Scheaur, San Diego, Cal.** „Getränk."

Datirt 1. August 1876.

Extracte von Apfelsinen-Schalen, Kardamonnsamen und Damiana mit Whiskey (oder Schnaps) und Wasser.

180, 704. **Jean B. David, Paris, Frankreich.** „Photographischer Apparat."

Datirt 1. August 1876.

180, 756. **Frank Dibben, New-York, N.-Y.** „Behandlung von Silbererzen."

Datirt 8. August 1876.

Verlust von Quecksilber durch „flouring" (Mehlbildung) während des Amalgamirens wird durch Behandlung mit heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Chlor, welches die im Wasser unlöslichen Quecksilbersalze ins Perchlorid verwandelt, verhindert. Die digirirte saure Masse wird schliesslich mit Zinkstaub behandelt.

180, 822. **Maie Eugène Paul Andouin, Paris, Frankreich.** „Innere Bekleidung für Puddelöfen."

Datirt 8. August 1876.

Der wesentlichste Bestandtheil ist Chromoxyd.

180, 848. **Henry C. Cruit, Washington, D.-C.** „Filter."

Datirt 8. August 1876.

180, 901. **Wm. Maynard, Salem, Mass.** „Darstellung der wasserfreien schwefligen Säure (Apparat)."

Datirt 8. August 1876.

180, 953. **James Spratt, Horsted Reynes, C. J. Wylam und S. B. Batchelor, Surry County, England.** „Futter für Vieh."

Datirt 8. August 1876.

Ein Kuchen, welcher aus der Frucht des Dattelbaumes, Mehl und anderen mehligen Substanzen fabricirt wird.

170, 955. **Ira N. Stanley**, Brooklyn, N.-Y. „Apparat zum Gas-Generiren."

Datirt 8. August 1876.

180, 962. **Theo. R. Timby**, Farrytown, N.-Y. „Apparat zur Darstellung des Solarsalzes."

Datirt 8. August 1876.

180, 982. **Otto Zwietusch**, Milwankee, Wis. „Kohlensäure-Apparat."

Datirt 8. August 1876.

181, 003. **Mathew Suflin**, Chicago, Ill. „Reduciren von Erzen (Process und Apparat)."

Datirt 15. August 1876.

Die gepulverten Erze werden vermittelst einer Lösung von kaustischem Alkali zersetzt.

181, 024. **Chas. G. Am Ende**, Hoboken, N.-J. „Borsäure-Baumwolle zum Präserviren."

Datirt 15. August 1876.

Baumwollenfasern werden mit Borsäure und Glycerin gesättigt.

181, 046. **John Corson** und **Fred. Winter**, Washington, D.-C. „Raffiniren von Metallen (Process und Apparat)."

Datirt 15. August 1876.

Erhitztes Gas wird über die Oberfläche des geschmolzenen Metalls geleitet, um den Durchbruch der Luftblasen zu erleichtern.

181, 080. **Anza J. Syon** und **Edward C. Lambur**, Cincinnati, Ohio. „Schmier-Composition."

Datirt 15. August 1876.

Besteht aus Schiefer, Graphit, Ricinusöl und Schmalz

181, 136. **Um. R. Brandriff**, Springfield, Ohio. „Bekleidung von Samen vor dem Pflanzen."

Datirt 15. August 1876.

Faserige Samen (wie Baumwollensamen) werden mit einem löslichen Silicat bedeckt, um die Fasern an die Hülle des Keimes anzukleben und denselben zu düngen.

181, 150. **Maurice Dietrich**, Phil. Pa. „Ornamentiren von Oberflächen."

Datirt 15. August 1876.

Ein Streichmaterial, welches aus Reismehl, Stärke, Alkohol, Specköl, Walrathöl, Weisswachs, Seife, Alaun und einem Farbstoff besteht.

181, 234. **James Wilhelm**, Pittsburg, Pa. „Raffiniren des Zuckers (Process und Apparat)."

Datirt 15. August 1876.

Der Saft wird in einer mit Dampfröhren versehenen Pfanne mit Kalkwasser erhitzt. Der Kalk wird mit Stearinsäure neutralisirt.

Wiederausgabe 7, 266. (No. 113, 754. Datirt 18. April 1871.) **Peter Farley**, New-York, N.-Y. „Trocknen der Knochenkohle (Apparat)."
Datirt 15. August 1876.

181, 268. **Adolph Kayser**, Buffalo, N.-Y. „Darstellung von Kohlensäure (Apparat)."
Datirt 22. August 1876.

181, 276. **Peter Munzinger**, Phil., Pa. „Reinigung des Leuchtgases (Apparat)."
Datirt 22. August 1876

181, 282. **Thos. S. Robinson**, Bevidere, N.-Y. „Flüssiges Blau."
Datirt 22. August 1876.

Besteht aus flüssigem Blau und Glycerin.

181, 304. **T. M. Berge**, New-York, N.-Y. „Muffelofen."
Datirt 22. August 1876.

181, 322. **James Duffy**, SanFrancisco, Cal. „Rösten, Schmelzen und Calciniren von Erzen."
Datirt 22. August 1876.

Die Erze werden mit einer sehr brennbaren Flüssigkeit gesättigt oder gemengt und in einem Ofen erhitzt.

181, 332. **Richard Guelton**, New-York, N.-Y. „Künstlicher schwarzer Marmor."
Datirt 22. August 1876.

Cement wird mit vegetabilischem oder animalischem Schwarz und Wasser gemischt. Nach der Krystallisation werden die Poren mit einem schwarz gefärbten Cement gestopft. Es wird nun polirt und die Poren wiederum mit schwarzem Cement gestopft. Danach wird die Fläche zweimal mit einem flüssigen schwarzen Farbstoff und Eisennitrat gestrichen, gewaschen und polirt. Das Cement enthält Wasserglas und Manganoxyd. Der letzte Anstrich besteht aus Wasserglas und Eiweiss.

181, 373. **Robt. R. Taylor**, Reading, Pa. „Composition zur Entfernung des Kesselsteines."
Datirt 22. August 1876.

Besteht aus Kastanienbaumrinden, Honig, Soda, Extrakten von Sumack, Isländischem Moos und Ulmus fulva und Wasser.

181, 402. **John Bonfield**, Chicago, Ill. „Darstellung von Düngern aus thierischen Abfällen (Apparat)."
Datirt 22. August 1876.

181, 405. **Saml. Brown**, Chillicothe, Ohio. „Rettung des kaustischen Alkalis in der Fabrikation des Ganzzeuges (paper-pulp)."
Datirt 22. August 1876.

Dieses ist ein Process für die Darstellung des Papiers aus Stroh. Das Stroh wird mit einer schwachen Lösung von Kalk gekocht, in einer Maschine reducirt und der Wirkung von Wasserdampf unter Druck ausgesetzt.

181, 418. Richard Dean, Virginia City, Nev. „Darstellung des Leuchtgases (Apparat)."
Datirt 22. August 1876.

181, 468. Melchior Nolden, Frankfurt a. Main, Deutschland. „Reinigung des Trinkwassers."
Datirt 22. August 1876.

Das Wasser wird der Wirkung des Wasserdampfes und der Chemikalien unterworfen.

181, 476. J. Ralston. Greenville, Pa. „Fliegen-Papier."
Datirt 22. August 1876.

Ein mit einem Gemisch von Oel, venetianischem Terpentin und Harz getränktes Papier.

181, 499. H. W. C. Tweddle, Pittsbury, Pa. „Darstellung des Leuchtgases (Apparat und Process)."

Wiederausgabe 7, 268. (No. 103, 572. Datirt 31. Mai 1870.) Jos. H. Counelly, New-Brighton, Pa., und John Mc. Lure, Wheeling, Pa. „Sammeln und Reinigung von Ofengasen."
Datirt 22. August 1876.

181, 528. Chas. L. Fowler, Phil., Pa. „Anstrich für Dächer."
Datirt 29. August 1876.

Der zwischen 238 und 246° überdestillirende Kohlentheer wird geschmolzen und trockener, gesiebter Sand und gepulverter Thon werden zugefügt.

181, 592. Henry Ramey, Louisville, Ky. „Verdampfen von Zuckerlösungen (Apparat)."
Datirt 29. August 1876.

181, 597. Judah T. Robertson, New-York, N.-Y. „Verarbeitung von gebrauchten Tinten, Farben etc."
Datirt 29. August 1876.

Oelfarben oder Tinten werden von den faserigen Materialien und fremden Substanzen dadurch getrennt, dass sie mit Wasser behandelt und in einer Centrifugal-Maschine bearbeitet werden. Danach werden sie gemahlen.

181, 617. J. W. Urvine, Hartford City, W.-Va. „Destillirapparat für Brom."
Datirt 29. August 1876.

181, 651. Frederik Dixon, London, England. „Behandlung des für Fässer und Schiffe etc. bestimmten Holzes."
Datirt 29. August 1876.

Das Holz wird zuerst mit einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und alsdann mit einer Lösung von Salicylsäure und Natriumbisulfit behandelt.

181, 668. W. H. Gregg und M. Frost, St. Louis, Mo. „Zerkleinern des Bleiweiss-Schaumes."
Datirt 29. August 1876.

Der das Bleiweiss begleitenden Schaum und Blasen werden durch ein Drahtnetz vermittelst eines Wasserstrahles getrieben und dadurch zerkleinert.

181, 695. Azel Storrs Symon, New-York, N.-Y. „Trennung des Gelatins und Fleisches von den Knochen und Darstellung von Schmalz und Talg."

Datirt 29. August 1876.

Das Trennen des Fleisches und Gelatins von den Knochen geschieht durch Aussetzen der Knochen der Wirkung von Wasserdampf unter Druck. Nach einiger Zeit wird der Druck plötzlich reducirt. In Folge dessen wird das Wasser in den kleinen Cellen der Knochen in Dampf verwandelt, welcher die verschiedenen Substanzen aus den Knochen drückt.

---

186. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2448. J. Wolff, Wyke bei Bradford und R. Betley, Wigan. „Darstellung von Naphtalinfarben".

Datirt 1. Juli 1875.

Aequivalente Mengen von Naphtalin und Dichlorbenzol werden mit 2 Aequivalenten Zinkstaub in geschlossenen Gefässen ungefähr 12 Stunden lang auf etwa 220° C. erhitzt; die so erhaltene Masse wird mit ihrer dreifachen Menge von Eisessig behandelt, der warmen Lösung setzt man vorsichtig Chromsäure zu bis keine Reaction mehr stattfindet, verdünnt dann mit der drei- bis vierfachen Menge kalten Wassers und filtrirt. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird, nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen, mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 220—230° C. etwa 2 Stunden lang erhitzt. Wenn eine Probe der Flüssigkeit in Wasser sich vollständig löst, verdünnt man die ganze Masse mit Wasser, neutralisirt mit Aetzkalk, kocht, filtrirt wenn erforderlich, dampft ein und behandelt die eingedampfte Masse mit Aetznatronlösung 4—6 Stunden lang bei 170 bis 200°. Die Menge des Natrons beträgt das dreifache des Gewichtes des in der Schwefelsäure gelösten Produktes. Die Natronverbindung wird in Wasser gelöst, und durch Salzsäure zerlegt; der entstehende Niederschlag wird von der Mutterlösung durch Filtriren abgeschieden und ist nun nach dem Waschen zum Färben und Drucken geeignet.

Statt Naphtalin kann Phtalsäure substituirt werden, bei sonst gleichem Gange des Processes.

2459. O. Nordenfeldt, jun., Chislehurst, Engl. (E. A. Bjorkmann, Stockholm.) „Spreng-Composition."

Datirt 8. Juli 1875.

Die vom Patentinhaber „Vigorit" genannte Composition besteht aus:

15—35 pCt.	Kalisalpeter
10—30 -	chlorsaures Kali
15—35 -	Cellulose
25—50 -	„Nitrolin".

Die letzgenannte Substanz wird durch Zusammenreiben von

25—50 pCt.	Salpetersäure
50—75 -	Schwefelsäure
5—20 -	Zucker, Melasse oder Honig

in hölzernen oder Guttapercha-Gefässen bereitet.

2460. T. Griffiths, London und W. P. Thompson, Liverpool. (Theilweise Mittheilung von Guion, Paris.) „Darstellung von Sulfaten."

Datirt 8. Juli 1875.

Rohes Schwefelcalcium wird durch Aussetzen an die Luft, oder durch Behandlung mit Wasserdampf oxydirt; das Produkt wird ausgelaugt und der Lauge ein von

Eisen möglichst freies Zinksalz in Lösung zugesetzt. Oder man behandelt das Schwefelcalcium mit Salzsäure und setzt der erhaltenen Lösung das Zinksalz (Nitrat, Sulfat, Chlorid) zu. Der in beiden Fällen erhaltene, weisse Niederschlag dient als Grundlage für Deckfarben.

Zur Gewinnung von Bariumsulfat wird vorgeschlagen, Bariumcarbonat mit Salzsäure zu behandeln, und der Lösung des Chlorides ein alkalisches Sulfat zuzusetzen. Die beiden Sulfate werden nach dem Waschen und Trocknen in verschiedenen Mengenverhältnissen mit einander verrieben und für Anstreicherfarben und dergleichen verwendet.

2471. A. Sézille, Levallois-Perret, Frankr. „Bereitung von Malz."
Datirt 9. Juli 1875.

Die Gerste wird mit 8 bis 10 pCt. Schwefelsäure von 66° B. besprengt, 7—8 Minuten lang umgeschaufelt, etwa eine Stunde der Ruhe überlassen, und wieder umgeschaufelt. Die Masse wird nunmehr mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei die die verkohlten Hüllen fortgehen, und dann in üblicher Weise vermalzt.

2481. D. G. Fitz-Gerald, London. „Behandlung von Bleierzen."
Datirt 9. Juli 1875.

2488. J. H. Johnson, London. (C. und J. Juron, Paris.) „Papierbrei."
Datirt 10. Juli 1875. P. P.

2512. T. J. Barnard, Plymouth. „Rösten von Erzen,"
Datirt 13. Juli 1875.

Anstatt die Flamme des Ofens direct auf die Erze schlagen zu lassen, hält man dieselbe unterhalb des Heerdes. Es soll dies ein Ersparniss an Brennmaterial zu Wegen bringen.

2521. C. J. Wollaston, London. „Reinigung von Fabrik-Abzugswässern."
Datirt 13. Juli 1875.

Filtriren durch Coaks, welche beim Destilliren bituminösen Schiefers zurückbleibt.

2559. J. H. Dennis, Liverpool. „Gewinnung von Kupfersulfat."
Datirt 17. Juli 1875.

Metallisches Kupfer, am besten in granulirtem Zustande, wird der vereinten Wirkung von Luft, Schwefligsäuregas und Wasserdampf ausgesetzt. Der mechanische Theil der Operation, die Construction der Kammern u. s. w. ist leicht begreifbar.

2609. F. Dixon, London. „Neutralisiren des Tannins im Holze von Wein- und Bierfässern."
Datirt 22. Juli 1875.

Die Dauben werden in angesäuertem Wasser — 1 Theil Salzsäure auf 500 Wasser — gekocht, zu Fässern zusammengebunden, und diese mit einer gesättigten, kochenden Lösung von Salicylsäure ausgespült. Die Salzsäure wird durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron neutralisirt.

2653. T. Howard, Wretton House, Grafschaft Norfolk, Engl. „Reinigung von Leuchtgas."
Datirt 27. Juli 1875.

2669. C. Heinzerling, Glasgow. „Gleichzeitige Darstellung von Kalibichromat und Jod und Brom."

Datirt 28. Juli 1875.

Chromerz und Kalk oder Magnesia (in irgend welcher Form) werden gepulvert, innig gemengt, befeuchtet und 6 bis 9 Stunden der Oxydationsflamme eines Flammenofens ausgesetzt. Die calcinirte Masse wird nach dem Abkühlen pulverisirt, mit dem drei- bis sechsfachen Gewichte des Chromerzes von Kalk versetzt, und etwa eine Stunde auf dunkle Rothgluth erhitzt. Das Produkt der zweiten Calcination wird mit Wasser ausgelaugt, und aus der Lösung werden durch theilweises Eindampfen und subsequentes Auskrystallisiren Sulfate und Chloride, nachher durch Zusatz von Schwefelsäure das Bichromat abgeschieden, das gleichfalls herauskrystallisirt. Man muss aber nur soviel Schwefelsäure zusetzen, als erforderlich um das Chromat in Bichromat überzuführen; dies wird durch die quantitative Bestimmung der Chromsäure in einer Probe der Lauge ermittelt. Die Mutterlösung wird nun in einer der üblichen Weisen auf Jod und Brom verarbeitet.

2675. J. Hanson, Savile Town bei Dewsbury, Engl. „Behandlung von Cloakenwässern."

Datirt 28. Juli 1875.

2678. H. Rayner, Chester, und W. Crookes, London. „Absorption der in der Fabrikation von Schwefel- und Salzsäure entweichenden Dämpfe."

Datirt 28. Juli 1875.

Man fängt die Dämpfe in Canälen auf und leitet sie durch mit Aetzalkalien oder deren Carbonaten gefüllte Cylinder.

2685. T. B. Redwood, Finchley bei London. „Leuchtgas-Fabrikation."

Datirt 29. Juli 1875.

Das aus den Retorten kommende Gas wird durch erhitzte Cylinder aus Kupfer oder einer Kupferlegirung, die mit Kupferdraht vollgepackt sind, geleitet. Die in der Kälte sich condensirenden Bestandtheile des Gases werden bei diesem Verfahren in permanentes Gas resolvirt.

2690. J. H. Johnson, London (C. L. Vogt, Brackwede, Westphalen.) „Fabrikation von Schwefelsäure."

Datirt 29. Juli 1875.

Der Wasserdampf tritt in solcher Weise in die Bleikammer, dass er gleichzeitig einen Luftstrom miteinführt. Ein Rohr von 6 mm. Oeffnung führt unter 3—4 Atmosphären Druck gerade soviel Dampf und Luft ein, als erforderlich, um 2500 Kilo Pyrit in 24 Stunden zu consumiren, bezüglich die entstandene Schwefligsäure in Schwefelsäure zu verwandeln.

2706. A. H. Hassall und O. Hehner, (Ventnor auf der Insel Wight. „Entfernung der Schwefelsäure aus Xeres-Weinen."

Datirt 30. Juli 1875.

2713. J. Auchonvolz, Glasgow. (C. Bouhon, Ensival, Belg.) „Wiedergewinnung von überschüssigem Indigo aus Gespinsten u. u. w."

Datirt 31. Juli 1875.

Man wäscht die mit Indigo gefärbten Stoffe in Wasser, in dem einige Sodakrystalle gelöst wurden, presst die Stoffe beim Herausnehmen gut aus, und setzt der Waschflüssigkeit eine weitere Menge von Soda und nachher Salzsäure zu. Die entwickelte Kohlensäure führt die Indigotheilchen nach der Oberfläche, wo man sie mit Sieben abschöpft.

2725. H. Aitken, Falkirk, und W. Young, Clippens, Schottl. „Fabrikation von Leuchtgas."
Datirt 3. August 1875.

2727. R. P. Pictet, Genf. „Eiserzeugungs-Maschine."
Datirt 3. August 1875.

Die zur Eiserzeugung erforderliche Kälte wird durch die Verdampfung wasserfreier Schwefligsäure in eigenthümlich construirten Pumpen hervorgebracht.

2731. F. V. Leger, Brüssel. „Weisse Anstrichfarbe."
Datirt 3. August 1875. P. P.

2738. W. Clark, London. (A. Sauvadat, Paris.) „Enthaaren von Thierhäuten."
Datirt 3. August 1875. P. P.

2744. K. H. Loomis, New-York. „Präservirung thierischer und vegetabilischer Nahrungsstoffe."
Datirt 4. August 1875. P. P.

2770. G. Jones, London. „Darstellung alkalischer Phosphate."
Datirt 5. August 1875.

Thonerdephosphat wird mit kochender Aetzkali- oder Aetznatronlauge behandelt, die Lösung mit Wasser verdünnt, decantirt, und der Ruhe überlassen. Es krystallisiren die alkalischen Phosphate nach einiger Zeit aus.

2775. W. L. Wise, London. (E. Solvay, Brüssel.) „Darstellung von Salmiak."
Datirt 5. August 1875.

Atmosphärische Luft und Wasserdampf werden über ein erhitztes Gemenge von Kohle, Kalkstein und Chlorcalcium geleitet. Oder man führt Luft, Wasserdampf und Salzsäuregas über erhitzte Kohle und Kalkstein. Die Operation wird in einem Kalkofen vorgenommen, in dem die Kohle und der Kalkstein innig gemengt geschichtet werden, worauf man die Kohlen in Brand setzt.

2812. T. J. Smith, London. (C. M. Tessié du Motay, Paris.) „Bleichen von Seide."
Datirt 10. August 1875.

Das Bleichmittel, das sich für alle solche thierische Fasern eignet, die durch Alkalien, Seife, schweflige Säure nur ungenügend gebleicht werden, ist Bariumperoxyd mit oder ohne Zusatz von Permanganaten. In der Praxis wird folgendermassen verfahren: Das Peroxyd wird in fein gepulvertem Zustand, und nachdem es durch Behandlung mit Kohlensäure von beigemengtem Aetzbaryt befreit worden, in kochendes Wasser eingetragen; nach theilweisem Abkühlen des Bades trägt man die zu bleichenden Stoffe in dasselbe und erhält es ein bis zwei Stunden lang auf einer von 30° — 90° C. variirenden Temperatur; Seide, namentlich die Tussore genannte, vom wilden Seidenwurm stammende Art, erfordert höhere Temperatur als Wolle, Ziegenhaare und dergl. Nach diesem Bade wird ausgewaschen, in ein angesäuertes Bad gebracht, und wieder gewaschen. Je nach Erforderniss, wiederholt man die Behandlung mit Bariumperoxyd und das darauffolgende Waschen u. s. w.

Wenn auch das zweite Peroxydbad nicht zur erwünschten Weisse führt, so trägt man die Stoffe, nach dem Auswaschen, in eine Lösung von Uebermangansäure, oder übermangansaurer Magnesia ein, bevor man zum letzten Auswaschen schreitet.

2815. H. A. Dufrené, Paris und London. (Brüder Glaizot, Ober-Wrack, Finistère, Frankr.) „Behandlung von Seetang."
Datirt 11. August 1875.

2829. T. Stevens, Chirnside, Grafsch. Berwick, Schottl. „Behandlung von Cloakenwässern."
Datirt 11. August 1875. P. P.

2843. G. Anderson, London. „Fabrikation von Leuchtgas."
Datirt 12. August 1875.

2849. A. Browne, London. (Manhes & Fils, Paris.) „Raffiniren von Kupfer."
Datirt 12. August 1875. P. P.

2873. C. F. Burnard, Plymouth. „Fabrikation von Schwefelsäure."
Datirt 14. August 1875.

Der in Verwendung kommende Natronsalpeter wird in Lösung als dünner Strahl direct in die Bleikammer eingeführt, am besten im Verein mit dem Wasserdampf, wo er durch die heisse Schwefelsäure am Boden zerlegt wird. Das Verfahren soll vor dem üblichem (Erhitzen des Salpeters mit Schwefelsäure in einer in den Schwefligsäurestrom gestellten eisernen Pfanne) den Vorzug besitzen, dass die Salpetrigsäure nicht in niedrigere Oxyde gespalten wird.

2880. R. O. Paterson und F. W. Brothers, Cheltenham, Engl. „Gewinnung von Ammonsalzen."
Datirt 16. August 1875.

2897. A. Sauvée, London. (Faure u. Kessler, Clermont Ferrand, Frankr.) „Concentriren von Schwefelsäure."
Datirt 17. August 1875.

2951. H. Chadwick und W. Jardine, Irvine, Schottl. „Behandlung kupferhaltiger Lösungen."
Datirt 23. August 1875.

Es handelt sich hier um die Gewinnung des Silbers aus den von Verarbeitung von Kupfererzen stammenden Mutterlösungen, und geschieht dies durch Niederschlagen mittelst Bleiacetates. Enthält die Mutterflüssigkeit Arsen, Antimon oder Wismuth, so muss die Menge des zuzusetzenden Bleisalzes verhältnissmässig vergrössert werden. Der Niederschlag wird von der überstehenden klaren Lösung getrennt, mit Wasser, dann mit heisser, verdünnter Schwefelsäure gewaschen (um etwa beigemengtes Kupfer fortzuschaffen) und schliesslich aus demselben das Silber durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure abgeschieden.

2960. J. H. Johnson, London. (H. P. O. Lissagaray, Pantin bei Paris.) „Künstlicher Dünger."
Datirt 23. August 1875.

2972. J. H. Johnson, London. (G. F. Heyl, Charlottenburg bei Berlin.) „Schutzanstrich für Schiffsböden."
Datirt 24. August 1875.

Die Composition besteht aus:

Palmöl	20	Theile
Farbstoff (Preuss. Blau und Bleichromat)	100	-
Firniss	20	-
Schellak	10	-
Holzgeist	120	-
Euphorbiengummi	50	-
Corrosiv-Sublimat	15	-
Arsenik	15	-
	350	Theile

Der Zusatz von Euphorbiengummi wird als eine specielle Charakteristik des Patentes angegeben.

2976. F. Field, Lewisham bei London. „Anilinfarben."
Datirt 25. August 1875. P. P.

3010. H. A. Bonneville, Paris und London. (A. Duchesne, Seraing, Belg.) „Fabrikation von Leuchtgas."
Datirt 27. August 1875.

Dampf von flüssigen Kohlenwasserstoffen wird durch geschmolzenes Blei geleitet.

3015. H. B. Barlow, London. (E. Torlotin, Paris.) „Appretur für Garne und Gespinnste."
Datirt 27. August 1875.

Gelatinöser Leim (in geringster Menge Wasser gelöst)	100	Theile
Dextrin	70	-
Magnesiasulfat	20	-
Zinksulfat	20	-
Glycerin	20	-

3016. S. Kenyon, Warrington. „Schutzanstrich für Eisendraht."
Datirt 27. August 1875. P. P.

3033. J. Haythorne, Clifton. „Raffiniren des Roheisens."
Datirt 28. August 1875.

Zu je 450 Pfund des auf dem Frischheerde geschmolzenen Roheisens setzt man die folgende Composition zu:

Braunstein	12	Unzen
Zinn- Zink- oder Bleioxyd	12	-
Salpeter, Aetzkalk oder ein alkalisches Salz	6	-
Ziegelstaub	2	-
	2	Pfund.

Man rührt etwa 5 Minuten lang um und zieht dann die geklärte Metallmasse ab.

3064. C. H. Sieber, Fluntern, Schweiz. „Beizmittel für Garne und Gespinnste."
Datirt 1. September 1875.

Oelsaures Zinn oder ölsaure Thonerde, welche durch Behandlung eines Thonerde- oder Zinnsalzes mit einem fetten Oel, dem etwas Mineralsäure zugesetzt worden, dargestellt werden.

3073. J. H. Ermatinger, London. (Prof. F. Sacc, Neuchâtel.) „Präservirung von Nahrungsmitteln."
Datirt 1. September 1875.

3080. W. Stark, Torquay, Engl. (A. Herzen, Florenz.) „Enthaaren von Thierhäuten."
Datirt 2. September 1875. P. P.

3088. C. F. W. E. Dittmar, Staat Massachusetts, V.-St. „Sprengmittel."
Datirt 3. September 1875.

Irgend welche vegetabilische Faser wird zu einem Brei verarbeitet, getrocknet, zerkleinert, mit Zucker- oder Stärkelösung getränkt, und dann wie üblich nitrificirt.

3089. D. Dow und J. Telfer, Glasgow. „Darstellung von Chlor."
Datirt 3. September 1875. P. P.

3120. E. G. Brewer, London. (A. E. Aubert fils, Paris.) „Präservirung von Nahrungsmitteln."
Datirt 6. September 1875.

3162. A. M. Clark, London. (P. A. Bonnard, Paris.) „Behandlung von Cloakenwässern."
Datirt 8. September 1875.

3178. J. Borland, Bexley Heath bei London. (R. B. Borland, New-York.) „Verwendung flüssiger Kohlenwasserstoffe zu Leucht- und Heizzwecken."
Datirt 10. September 1875.

3197. J. G. Willans, London. „Eisen- und Stahlfabrikation."
Datirt 13. September 1875.

Um eine reinere Sorte darzustellen wird das Schmelzen von Stahl mit Kohle zu Eisen vorgeschlagen. Um Eisen in Rollen u. s. w. gegen oberflächliches Oxydiren zu schützen, wird das erhitzte Metall mit pulverisirtem Kalisilicat bestreut. Um Gussstahl in dichtem Zustande zu gewinnen, wird die natürliche, eisenoxydhaltige Schlacke der geschmolzenen Masse entfernt und durch eine Schicht von Coaksstaub ersetzt.

3205. W. H. Spencer, Brooklyn, V.-St. „Fabrikation von Leuchtgas."
Datirt 18. September 1875.

3248. S. S. Lewis, Boston, V.-St., u. A. Copié, London. „Seife."
Datirt 17. September 1875. P. P.

3254. W. Morgan-Brown, London und Paris. (J. H. Elwert, Genf und J. J. M. Pack, Basel.) „Gewinnung von Ammonsalzen."
Datirt 17. September 1875.
Unbedeutende Modification der Pat. Spec. 1880/1872.[1])

3262. Generalmajor Scott, Ealing bei London. „Gewinnung von Phosphorsäure aus natürlichen Thonerdephosphaten."
Datirt 17. September 1875. P. P.

3278. W. S. Squire, London. Darstellung von Nordhäuser Schwefelsäure."
Datirt 18. September 1875.

Concentrirte Schwefelsäure wird zum Sieden erhitzt und der Dampf derselben durch eine mit Bimssteinstücken und Platindraht gefüllte, hocherhitzte Platinröhre geleitet. Die Zersetzungsprodukte — Schwefligsäure, Sauerstoff und Wasser — werden, um den letztgenannten Bestandtheil zu entfernen, über concentrirte Schwefelsäure streichen gelassen, und sodann durch eine auf Dunkelrothgluth erhitzte, mit auf Bimssteinstücken ausgebreitetem Platinschwamm gefüllte Platinröhre geleitet. Das resultirende Schwefelsäureanhydrid wird in concentrirter Schwefelsäure aufgefangen und diese solcherweise in Nordhäuser verwandelt.

---

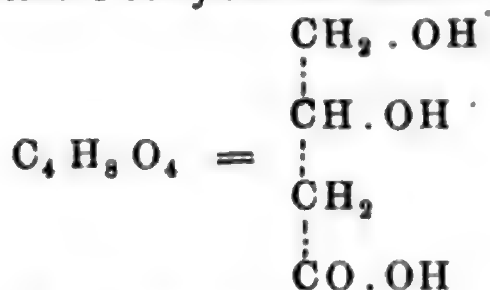
[1]) Diese Berichte, VI, 1553.

187. A. Henninger, aus Paris, 12. April 1877.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. März.

Hr. Hanriot macht eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Cyankalium auf Monochlorhydrin. Er beschreibt ein Verfahren zur Bereitung grösserer Mengen letzteren Körpers, den er in vollständig reinem Zustande erhalten hat. Das Monochlorhydrin siedet unter 10 Cm. Quecksilberdruck bei 159°, und bei gewöhnlichem Druck bei 213°; dichte bei 0° = 1.338.

Wird es in eine concentrirte Lösung von Cyankalium eingetragen, so tritt heftige Reaction ein und es bildet sich ein Cyanür, welches durch Salzsäure in eine Dioxybuttersäure



$$C_4H_8O_4 = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ \vdots \\ CH.OH \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CO.OH \end{array}$$

übergeführt wird. Die Säure ist zerfliesslich; bei 100° verliert sie mit Leichtigkeit Wasser und geht in ein Anhydrid über, welches wieder allmälig Wasser aufnimmt. Das Natriumsalz krystallisirt in Prismen, die an der Luft verwittern und sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Es wurden ferner das Kalium-, Barium- und Zinksalz bereitet. Hr. Hanriot wird versuchen, die Säure durch Oxydation in Aepfelsäure zu verwandeln.

Hr. C. Kossmann hat in den verschiedenen Theilen (Blätter, Wurzeln, Samen) einer grossen Anzahl phanerogamischer und cryptogamischer Pflanzen der Diastase ähnliche Fermente aufgefunden, welche Stärke, Zucker und Glucoside zu hydratisiren vermögen. Er beschreibt ferner einige Versuche, welche beweisen sollen, dass bei der Oxydation des Eisens an der Luft in Berührung mit Wasser und Stärke, Zucker oder Glucosiden, letztere Körper ebenfalls Wasser aufnehmen.

Hr. P. Cazeneuve hat die Einwirkung des hydroschwefligen Natriums auf Haematin untersucht; versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Haematin mit diesem Reagens, so verschwindet der Dichroïsmus und die Lösung färbt sich hochroth. Sie zeigt ein eigenthümliches Spectrum. Bei Anwendung unzureichender Mengen des Reductionsmittels nimmt die Lösung an der Luft wieder Dichroïsmus an; ist jedoch überschüssiges Natriumhydrosulfit hinzugesetzt worden, so hat das Haematin eine tiefergehende Veränderung erlitten und die Flüssigkeit wird beim Schütteln an der Luft rothgelb. Stokes, Nawrocki und Hoppe-Seyler haben schon ähnliche Beobachtungen gemacht.

Hr. Ph. de Clermont hat in Gemeinschaft mit Hrn. H. Guiot die Umwandlung des rothen Mangansulfids in die grüne Modification studirt und beschreibt eine Reihe Bedingungen, unter denen der Uebergang stattfindet. Die früheren Versuche von Muck über denselben Gegenstand konnten nur theilweise bestätigt werden.

Wasser verwandelt erst gegen 300° das rothe Sulfid in die grüne Modification; Kalilauge oder alkoholisches Kali erzeugen bei 150° keinen Farbenwechsel, es oxydirt einfach einen Theil des Sulfids. Ammoniak oder Schwefelwasserstoff wirken bei 100° nicht ein, dagegen verwandeln sie bei 220° das rothe Sulfid in grünes.

Kohlensaures Mangan liefert grünes Sulfid, wenn es einfach mit Ammoniumsulfhydrat gekocht wird; bei 220° ist die Umwandlung vollständig. Schwefelalkalien oder Schwefelwasserstoff liefern unter denselben Bedingungen immer rothes Sulfid.

Im Ammoniak- oder Kohlensäurestrom mit dem Bunsen'schen Brenner erhitzt, geht das rothe Sulfid in die grüne Modification über.

Bei der Umwandlung des rothen Sulfids in das grüne wird kein Sauerstoff absorbirt; letzteres kann also kein Oxysulfid sein. Bei 105° im Wasserstoffstrom getrocknet ist es wasserfrei, während das rothe Sulfid bei derselben Temperatur 9 pCt. Wasser zurückhält.

Werden beide Modificationen im luftleeren Raum getrocknet, so enthält die grüne noch 13.39 pCt. und die rothe 18.84 pCt. Wasser. 100 Ccm. einer bei 12° gesättigten Lösung von Chlorammonium lösen 0.0884 Grm. grünes und 0.426 Grm. rothes Mangansulfid.

Die beiden Sulfide oxydiren sich bekanntlich ziemlich schwer, wenn sie sich unter einer Flüssigkeitsschicht befinden, oder trocken sind; sie nehmen jedoch den Sauerstoff der Luft mit bemerkenswerther Leichtigkeit und unter beträchtlicher Temperaturerhöhung auf, wenn man sie feucht presst und sodann den Presskuchen pulverisirt.

Das rothe und grüne Mangansulfid müssen als isomere Modificationen eines und desselben, mehr oder weniger wasserhaltigen Körpers betrachtet werden.

Akademie, Sitzung vom 5. März.

Hr. Berthelot veröffentlicht eine Abhandlung über die Verbrennungstemperatur.

Hr. E. Duvillier schlägt vor, Platinrückstände, die nur Chlorplatinate enthalten, in der Siedhitze durch ameisensaures Natron in alkalischer Lösung zu reduciren; das Niedergeschlagene löst sich nach dem Waschen mit sehr verdünnter Salzsäure, mit grösster Leichtigkeit in Königswasser.

Hr. J. Montgolfier hat seine Versuche über die verschiedenen Borneole weiter geführt und kommt zu folgenden Resultaten (siehe diese Berichte IX, 1444). Das aus Campher mittelst Natrium oder

alkoholische Kalilauge bereitete Borneol besteht aus einem Gemenge eines rechts- und eines linksdrehenden Körpers; letzterer ist wenig beständig und verwandelt sich leicht in rechtsdrehendes Borneol, z. B. unter dem Einflusse der Hitze, der Stearinsäure, Benzoësäure oder Essigsäure. Das rechtsdrehende Borneol dagegen ist bedeutend beständiger. Wird daher ein solches Gemenge der Hitze (350°) ausgesetzt oder mit Stearinsäure erhitzt, so erhält man Produkte, deren Drehungsvermögen nach rechts um so stärker hervortritt, je länger die Dauer des Versuches. Schliesslich erhält man in allen Fällen reines rechtsdrehendes Borneol von dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 37^0$. Hr. Montgolfier hat ferner das Drehungsvermögen des natürlichen Borneols von Neuem bestimmt und ebenfalls die Zahl $+ 37^0$ gefunden.

Hr. F. Goppelsröder beschreibt einige Reactionen des elektrolytischen Anilinschwarz. Dasselbe löst sich bekanntlich in Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure, welche durch Wasser in grünen Flocken ausgefällt wird; diese lösen sich in einer grösseren Menge Wasser mit grüner Farbe, und in Alkalien unter Bildung violett-blauer Lösungen. Hydroschwefligsaures Calcium, Zink und andere Reductionsmittel entfärben die alkalischen Lösungen und die Flüssigkeit kann alsdann als Anilinschwarzküpe dienen. Stoffe, welche in dieselbe getaucht werden, färben sich rasch an der Luft violett, violett-blau und endlich dunkelblau, welche letztere Farbe durch Oxydationsmittel in Schwarz übergeht.

Wird elektrolytisches Anilinschwarz mit Kaliumbisulfat geschmolzen, so entweichen Stickstoff und schweflige Säure und die geschmolzene Masse enthält einen rosa gefärbten Stoff, der dieselbe Fluorescenz und dasselbe Spectrum wie das Naphtalinrosa zeigt.

Hr. Ch. Richet hat an einem jungen Manne, der die Operation der Gastrotomie überstanden hat und folglich eine Magenfistel trägt, interessante Beobachtungen über die Verdauung und über den Magensaft gemacht. Die Speiseröhre des jungen Mannes ist vollständig obliterirt, so dass der Magensaft vollkommen rein und speichelfrei gewonnen werden kann.

Zu diesem Zwecke liess man den jungen Mann schmackhafte Speisen kauen, welche in Folge eines reflectorischen Prozesses eine ziemlich beträchtliche Magensaftsecretion verursachten. Hr. Richet hat nun zuerst den Säuregehalt des Magens unter verschiedenen Bedingungen bestimmt und folgende Resultate erhalten 1) die Säuremenge des Magensaftes, sei es des reinen, oder des mit Speisen gemengten, schwankt zwischen 0.5 Gr. und 3.2 Gr. auf 1000 Gr.; im Mittel betrug sie 1.7 Gr. (bezogen auf Salzsäure). 2) Die Flüssigkeitsmenge, welche der Magen enthält, hat auf die Acidität keinen Einfluss; 3) Die Acidität wird durch Wein- oder Alkoholgenuss gesteigert, durch Zucker vermindert. 4) Wenn man in den Magen saure

oder alkalische Flüssigkeiten einführt, so nimmt der Magensaft rasch (nach 1 Stunde) seine ursprüngliche Acidität wieder an. 5) Während der Verdauung ist der Magensaft säurereicher als bei Abwesenheit von Speisen. 6) Die Säureproportion steigt etwas gegen das Ende der Verdauung. 7) Die Empfindung des Hungers und Durstes hängt weder von dem Säuregehalt, noch von dem Zustand der Leere des Magens ab; in den meisten Fällen ist der Magen 4 Stunden nach der Mahlzeit leer und demnach stellt sich der Hunger erst zwei Stunden später ein. Hr. Richet ist mit dem Studium der freien Säure der Magensaftes beschäftigt.

Hr. Cazenenve berichtet über die Einwirkung des hydroschwefligsauren Natriums auf Hämatin (siehe oben).

Hr. J. Coquillon zeigt der Akademie an, dass er auf die Eigenschaft der rothglühenden Palladiumspirale, explosive Gemische ohne Explosion zu verbrennen, zwei Apparate gegründet habe, welche dazu dienen sollen, in den Gruben den Gehalt der Luft an Grubengas zu bestimmen. Er bezeichnet denselben als Grisoumètres und hebt die Vorzüge, welche sie über die gewöhnlichen Eudiometer darbieten sollen, hervor.

Hr. F. Pisani hat in Folge einer Arbeit von Trechmann über den Turnerit, seine früheren Versuche wieder aufgenommen und von Neuem das Mineral analysirt; er bestätigt seine früheren Angaben, wonach der Turnerit dem Monazit an die Seite gesetzt werden kann. Die neue Analyse, welche der Seltenheit des Minerals wegen nur mit 0.0135 Gr. gemacht werden konnte, ergab:

Phosphorsäure	28.4
Ceriumoxyd und Lanthanoxyd	68.0
	96.4

Akademie, Sitzung vom 12. März.

Hr. A. Damour hat eine vollständige Analyse des natürlichen Eisens der Provinz Santa-Catharina (Brasilien) ausgeführt (siehe diese Berichte IX, 193). Das Eisen enthält:

Eisen	63.69
Nickel . . .	33.97
Kobalt . . .	1.48
Schwefel . . .	0.16
Phosphor . . .	0.05
Kohlenstoff . .	0.20
Silicium . . .	0.01
	99.56

Beim Anätzen zeigt es die Widmanstaetten'schen Figuren. Die Feilspäne dieses Eisens oxydiren sich weder in trockner Luft,

noch bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser. In verdünnten Säuren ist es viel langsamer löslich als reines Eisen. Dichte 7,747—7,825, je nach den Stücken.

Hr. Boussingault bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass die Widerstandsfähigkeit dieses Eisens gegen Oxydation dem grossen Nickelgehalte zuzuschreiben ist; eine künstlich dargestellte Legirung von Eisen 62 pCt. und Nickel 38 pCt. zeigt dieselbe Eigenschaft. Bei Legirungen, welche nur bis zu 15 pCt. Nickel enthalten, tritt die Rostbildung eben so rasch ein als bei reinem Eisen.

Hr. Daubrée beschreibt das natürliche Eisen von Santa-Catharina von mineralogischem Standpunkte aus.

Hr. A. Terreil macht eine Mittheilung über die Metalle, welche das Eisen in seinen Erzen begleiten; Mangan, Kobalt, Nickel und Chrom finden sich fast in allen Eisenerzen; in gewissen Eisensorten sind gleichzeitig Kupfer, Vanadium, Titan und Wolfram vorhanden. Alle diese fremden Stoffe zusammengenommen, betragen selten mehr als 0,5 pCt.

Hr. Terreil beschreibt die 4 analytischen Methoden, welche er zur Auffindung und Bestimmung dieser kleinen Metallmengen anwendet.

Die HH. H. Grandeau und A. Bouton haben ihre Arbeit über die Mistel *(Viscum album)* (siehe diese Ber. X, 236) fortgesetzt und die Zusammensetzung der Zweige, der Blätter und der Früchte der auf Weide, Eiche, Birnbaum und rothen Hornstrauch wachsenden Pflanze ermittelt. Sie haben einerseits den Wassergehalt bestimmt und andererseits die Trockensubstanz in folgende Stoffe zerlegt: Mineralstoffe, Eiweisskörper, Cellulose, andere stickstofffreie Stoffe und endlich in Schwefelkohlenstoff lösliche Substanzen. Was die Resultate anbelangt, so verweise ich auf die Abhandlung.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 16. März.

Die HH. Legrip und A. Petit schlagen vor, zur Gewinnung des Caffeïns aus Thee, letzteren grob zu zerstossen und mit dem doppelten Gewichte heissen Wassers anzubrühen; die feuchte Masse, in einem passenden Apparate mit Chloroform ausgezogen, liefert Caffeïn, welches noch mit einer öligen Substanz verunreinigt ist. Durch einmalige Krystallisation aus heissem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle, enthält man blendend weisses Caffeïn. Die Ausbeute ist besser als bei Zusatz von Kalk zu dem angebrühten Thee.

Zur Extraction des Piperins aus Pfeffer wenden die HH. P. Cazeneuve und O. Caillol die schon von ihnen zur Darstellung anderer Alkaloïde vorgeschlagene Methode an. Gemahlener Pfeffer wird mit Kalkmilch, welche an Kalk das doppelte Gewicht des Pfeffers enthält, zum Sieden erhitzt, sodann die Masse auf dem Wasserbade eingetrocknet und mit siedendem Aether ausgezogen. Man erhält so

eine Substanz, die nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Alkohol, reines Piperin darstellt. — Nach dieser Methode haben die Verfasser den Piperingehalt verschiedener Pfeffersorten ermittelt:

Sumatra-Pfeffer (7.06—8.80 pCt.) im Mittel	8.10	pCt. Piperin
Singapour-Pfeffer (schwarzer)	7.15	- -
- - (weisser)	9,15	- -
Tenang-Pfeffer	5.26	- -

Akademie, Sitzung vom 19. März.

Hr. Boussingault beschreibt eine Reihe interessanter Versuche, über das Verhalten des Baryts gegen Sauerstoff bei Dunkelrothgluth. Bekanntlich absorbirt Baryt bei gewöhnlichem Drucke und Dunkelrothgluth direkt Sauerstoffgas und geht in Bariumbioxyd über, welches bei Weissgluth den Sauerstoff wieder abgiebt und Baryt regenerirt. Bei dieser hohen Temperatur ballt sich der Baryt zusammen, wird dichter und verliert nach mehrmaliger Wiederholung des Prozesses fast vollständig die Eigenschaft, Sauerstoff aufzunehmen. Die Zersetzung des Bariumbioxyds kann nun auch schon bei Dunkelrothgluth bewerkstelligt werden unter der Bedingung, dass man den Apparat luftleer macht. Die Zersetzung ist vollständig und der Baryt behält seine poröse Beschaffenheit bei.

In Folge der Arbeit von Radziszewski erinnert Hr. T. L. Phipson an seine im Jahre 1875 erschienene Abhandlung über das Noctilucin, den phosphorescirenden Stoff der leuchtenden Thiere.

Hr. L. Patrouillard hat das Magnesiumacetat in krystallisirter Form erhalten, indem er die neutrale Lösung von Magnesiumcarbonat in etwas verdünnter Essigsäure über Schwefelsäure langsam verdunsten liess. Die Krystalle sind zerfliesslich und verwittern andererseits in trockene Luft. Aus ihrer Lösung scheidet eine Mischung von Alkohol und Aether eine Schicht ab, welche bald krystallinisch erstarrt.

Ueberlässt man eine wässerige Lösung dieses Salzes in offenen Gefässen sich selbst, so tritt bald eine Gährung ein, die Flüssigkeit überzieht sich mit einer dünnen Haut, an die sich feste Körnchen ansetzen, welche rasch wachsen und ein stalactitähnliches Aussehen annehmen. Sie bestehen aus Magnesiumcarbonat; nebenbei entstehen geringe Mengen Ameisensäure und vielleicht Methylalkohol. Die Natur des Fermentes ist noch unbekannt.

Hr. E. Demarçay hat die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf eine Reihe Derivate des Acetessigsäureäthers untersucht. Bei diesen Reactionen entstehen nicht gleichzeitig zwei isomere Körper, wie es Frölich und Geuther bei dem Acetessigsäureäther beobachtet haben; oder wenigstens bildet sich die eine Modification nur in sehr geringen Mengen.

Die Derivate des Acetessigsäureäthers von der allgemeinen Formel:

$$C_6 H_9 XO_3 = CH_3 - CO - CHX - CO_2 C_2 H_5$$

in dem X ein Alkoholradical bezeichnet, liefern Körper von der Formel $C_6 H_8 XClO_2$, deren Constitution durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden kann.

$$CH_3 - CCl = CX - CO_2 C_2 H_5$$

oder $$CH_2 = CCl - CHX - CO_2 C_2 H_5.$$

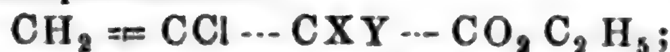
Erstere Formel erscheint wahrscheinlicher.

Hr. Demarçay hat bis jetzt nach diesem Verfahren Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Allylmonochloracetonsäure dargestellt; es sind dies gut krystallisirte Substanzen.

Das Derivat

$$CH_3 - CO - CXY - CO_2 C_2 H_5$$

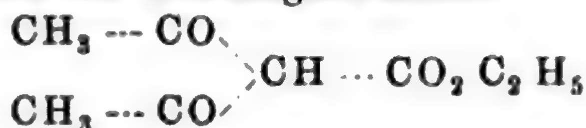
giebt mit Phosphorpentachlorid



$$CH_2 = CCl - CXY - CO_2 C_2 H_5;$$

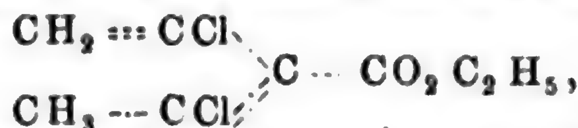
bis jetzt wurde so die Dimethylmonochlorcrotonsäure bereitet.

Das Acetylderivat des Acetessigsäureäthers



$$\begin{matrix} CH_3 - CO \\ CH_3 - CO \end{matrix} \rangle CH - CO_2 C_2 H_5$$

liefert beim Behandeln mit Fünfachchlorphosphor den Aether



$$\begin{matrix} CH_2 = CCl \\ CH_3 - CCl \end{matrix} \rangle C - CO_2 C_2 H_5,$$

dessen Säure mit dem Dichlorderivat der Sorbinsäure gleiche Zusammensetzung darbietet. Hr. Demarçay wird endlich die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Abkömmlinge des Acetessigsäureäthers untersuchen, in denen sowohl X als Y Säureradicale vorstellen.

Die HH. E. Reboul und E. Bourgoin haben die Einwirkung von Brom auf normale Pyroweinsäure studirt; erhitzt man 7.2 Gr. der Säure mit 18 Gr. Brom und 15 Gr. Wasser auf 100°, so verschwindet das Brom nach ungefähr 90 Stunden und der Röhreninhalt besteht aus einer wässrigen und einer öligen Flüssigkeit. Letztere enthält wesentlich Tetrabromäthan neben einer geringen Menge eines bei 45° schmelzenden Körpers, vielleicht Tetrabrompropan. Die wässrige Flüssigkeit giebt beim Abdampfen auf dem Wasserbade und zuletzt im luftverdünnten Raum, blumenkohlartige Massen aus einem Gemenge von Dibrompyroweinsäure und geringen Mengen Dibrombernsteinsäure bestehend, welche man durch Behandeln mit kaltem Wasser trennen kann. Die normale Dibrompyroweinsäure bildet weiche, bei 101—102° schmelzende Krystalle von der Formel

$$C_5 H_6 Br_2 O_4.$$

Wird beim Erhitzen der Pyroweinsäure mit Brom die Temperatur auf 120° gesteigert, so entsteht nur Dibrombernsteinsäure neben Kohlensäure.

Hr. A. Haller hat bei der Einwirkung des Chromylchlorids auf in Essigsäure gelöstes Anthracen, Anthrachinon erhalten.

In Folge der Notiz von Schunck und Römer (diese Berichte X, S. 172) über Purpuroxanthincarbonsäure bemerkt Hr. A. Rosenstiehl, dass dieser Körper mit dem von ihm vor Kurzem beschriebenen ε-Purpurin (diese Berichte IX, 1808) und mit dem Krapporange von Runge identisch ist. Die Menge Substanz, über die er verfügte, war so klein, dass seine Analysen des ε-Purpurins (C = 65.49; H = 3,63) nicht der von Schunk und Römer aufgestellten Formel $C_{15} H_8 O_6$ entgegengesetzt werden können.

Die Formel des Pseudopurpurins ist immer noch nicht mit Sicherheit festgestellt; seine leichte Umwandlung in Purpurin machte es wahrscheinlich, unter Annahme der früheren Formel $C_{14} H_8 O_6$, dass es gelingen möchte, umgekehrt Purpurin von Neuem in Pseudopurpurin überzuführen. Hr. Rosenstiehl hat aber alle möglichen Oxydationsmittel vergeblich versucht und sich daher zuletzt dem directen Studium des Pseudopurpurins zugewandt. Bei 180° giebt dieser Körper Kohlensäure ab und verliert 14.4 pCt. an seinem Gewichte; die Gleichung

$$C_{15} H_8 O_7 = CO_2 + C_{14} H_8 O_5$$

verlangt 14.6 pCt. und Hr. Rosenstiehl hält es für wahrscheinlich, dass das Pseudopurpurin die Formel $C_{15} H_8 O_7$ besitzt. Diese Annahme, welche durch synthetische Versuche weiter gestützt werden soll, erklärt vollkommen das Verhalten dieses Körpers.

Das Krapporange wäre hiernach als ein Reductionsprodukt des Pseudopurpurins zu betrachten.

Akademie, Sitzung vom 26. März.

Hr. Berthelot hat im vergangenen Jahre das pariser Leuchtgas nach einer neuen Methode analysirt und gezeigt, dass das Leuchten desselben grösstentheils dem Benzoldampf, welches dieses Gas enthält, zuzuschreiben ist; die Aethylenmenge tritt gegen diejenige des Benzols sehr zurück.

Er hat seitdem seine Analysen wiederholt und die Einwirkung der angewandten Reagentien auf die Bestandtheile des Gases genauer studirt.

Rauchende Salpetersäure, die zur Absorption des Benzoldampfes diente, vermag auch nach und nach die meisten Kohlenwasserstoffe zu zerstören; sie wirkt namentlich ziemlich leicht auf Propylen, Allylen etc., die jedoch nur spurweise im Gase vorkommen. Aethylen wird langsam von rauchender Salpetersäure absorbirt und unter den Bedingungen, unter welchen sie Hr. Berthelot anwendet, kann die

dadurch verursachte Absorption vernachlässigt werden, um so mehr, als das Volumen des Aethylens sehr gering ist.

Concentrirte Schwefelsäure kann nicht, wie Hr. Berthelot früher geglaubt hatte, zur Trennung des Benzoldampfes von den Aethylenkohlenwasserstoffen angewendet werden, da sie merkliche Mengen Benzol absorbirt. Das Hydrat $SO_4H_2 + H_2O$ (d = 1.781 bei 14°) eignet sich dagegen sehr gut; nach 48 Minuten langem Schütteln nimmt sie weder Benzoldampf noch Aethylen auf, dagegen löst sie schon nach 3 Minuten das Propylen und nach 25 Minuten das Acetylen. Noch verdünntere Schwefelsäure ($SO_4H_2 + 2H_2O$) absorbirt langsam Propylen, noch langsamer Acetylen, dagegen sogleich Aetherdampf.

Endlich zeigt Hr. Berthelot durch eudiometrische Analyse des ursprünglichen Gases und desselben Gases nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure, dass der dabei absorbirte Theil wirklich die Zusammensetzung des Benzols besitzt.

In Folge einer Notiz von Weddell, über die Anwendung des Cinchonidins als Fiebermittel, in welcher ihm die Entdeckung dieses Alkaloïds zugeschrieben wurde, legt Hr. Pasteur der Akademie geschichtliche Betrachtungen über die Entdeckung der Chinaalkaloïde vor. Er hält es darin für wahrscheinlich, dass das von Hesse beschriebene Conchinin mit dem Chinidin identisch ist.

Hr. V. Gayon hat beobachtet, dass der rohe Rohrzucker mit der Zeit an krystallisirbarem Zucker verliert, während gleichzeitig die Proportion des unkrystallisirbaren und reducirenden Zuckers (inactive Glucose) zunimmt. Durch zahlreiche Analysen hat er diesen Verlust an krystallisirbarem Zucker bestimmt, und kommt zu dem Schlusse, dass die Feuchtigkeit dabei eine Hauptrolle spielt; der Verlust ist so zu sagen der absorbirten Wassermenge proportional. Beim Aufbewahren feuchten Zuckers in zugeschmolzenen Röhren findet ebenfalls die Umwandlung statt. Sie ist von Kohlensäureentwicklung begleitet und also wahrscheinlich durch eine Gährung verursacht.

Die HH. P. Champion und H. Pellet haben comprimirte Schiessbaumwolle englischer Fabrikation analysirt und sie nach Abzug von 1.01 pCt. Asche folgendermassen zusammengesetzt gefunden:

Freie Cellulose	1.00
Dinitrocellulose	6.00
Hauptsächliches Nitroprodukt (durch Differenz)	93.00
	100.00.

Berechnet man die Zusammensetzung einer solchen Mischung unter der Annahme, dass das Hauptprodukt aus Pentanitrocellulose $C_{12}H_{15}(NO_2)_5O_{10}$ besteht, so gelangt man fast genau zu denselben Zahlen, welche die Schiessbaumwolle bei der Elementaranalyse ergiebt (vergleiche die Angaben von Abel, diese Ber. IX, 1939).

Hr. J. Dewar berichtet über Leucolinsäure, durch Oxydation des Leucolins aus Steinkohlentheer (Gemenge von Leucolin und Iridolin) erhalten. Diese Säure $C_9 H_9 N O_3$ bildet farblose Nadeln, welche bei 162° schmelzen, aber bei 110° schon zu sublimiren anfangen. Ihre Salze, mit Ausnahme des Blei-, Quecksilber- und Eisensalzes, sind löslich.

Bei der Destillation mit Natronkalk liefert sie unter Kohleabscheidung Pyrrol, Anilin und geringe Mengen Ammoniak.

$$C_9 H_9 N O_3 = C_6 H_7 N + C O_2 + H_2 O + C_2.$$

Beim Schmelzen mit Kali entwickelt sich Ammoniak und es entsteht Salicylsäure.

Wird die Säure mit Glycerin bis zum Siedepunkt des letzteren erhitzt, so destilliren Anilin und eine Substanz in geringer Menge, welche die Eigenschaften des Indols zeigt.

$$C_9 H_9 N O_3 = C_8 H_7 N + H_2 O + C O_2.$$

Hr. Dewar fügt hinzu, dass nach Beobachtungen des Hrn. Ramsay Pyridin gebildet wird, wenn ein Gemenge von Blausäure und Acetylen durch ein rothglühendes Rohr geleitet wird; bei Einwirkung der Hitze auf eine Mischung von Ammoniak und Acetylen entsteht Pyrrol. Das angewandte Acetylen enthielt geringe Mengen gebromtes Aethylen.

Hr. A. Etard hat seine Versuche über die Einwirkung des Chromylchlorids auf organische Körper fortgesetzt. Aus Nitrotoluol erhält man Nitrotoluchinon $C_6 H_2 (N O_2) (O_2) \cdots C H_3$ in Form grosser, blättriger Krystalle von braungelber Farbe, welche bei 237° schmelzen und schon bei niederer Temperatur sublimiren. Bei der Einwirkung des Chromylchlorids auf Nitrotoluol und einige andere aromatische Körper entwickeln sich ziemlich beträchtliche Mengen Ozon.

Aus Paradibrombenzol entsteht ein Produkt, welches wahrscheinlich $C_6 Cl_2 Br_2 (O_2)$ enthält, da es durch Behandeln mit Natronlauge Chloranilsäure $C_6 Cl_2 (O H)_2 O_2$ liefert.

Carstanjen hat bekanntlich schon früher die Reaction des Chromylchlorids auf eine Reihe organischer Verbindungen studirt und ist zu Resultaten gelangt, welche theilweise von denjenigen des Hrn. Etard abweichen. Die Differenzen sind, nach der Meinung dieses Chemikers, dadurch begründet, dass Carstanjen das Chromylchlorid mit Essigsäure verdünnt hat, welche an der Reaction Theil nehmen kann. Verdünnungsmittel sind soviel als möglich auszuschliessen, da alle mehr oder weniger von Chromylchlorid angegriffen werden.

Hr. Ch. Lauth veröffentlicht Studien über das Pariser Egout-Wasser; dasselbe enthielt im Februar pro Cubikmeter (Mittelwerthe):

In Suspension befindliche Stoffe	1242	Gramm,
Gelöste Stoffe	682	-
Stickstoff in Form von Ammoniak	6.880	-
- - - - Salpetersäure	1.900	-
- der unlöslichen Stoffe (durch Natronkalk)	14	-
- - löslichen - - -	18.64	-
Gesammtstickstoff (nach Dumas)	35	-
Organische Stoffe (Stickstoff mit inbegriffen) . .	660	-

Wird ein solches Wasser sich selbst überlassen, so geht es bald in Fäulniss über; nachdem es jedoch mit Luft gesättigt worden, hat es diese Eigenschaft verloren. Bei letzterer Operation verändert sich die Zusammensetzung des Wassers, der Stickstoff der unlöslichen Stoffe geht theilweise in Lösung, aber sonderbarerweise wird keine Salpetersäure gebildet; der löslich gewordene Stickstoff befindet sich in Form von Ammoniak in der Flüssigkeit. Durch gleichzeitigen Zusatz von Kalk wird diese Umwandlung sehr beschleunigt; in einem Falle stieg der Ammoniakgehalt von 5.28 gr. bis 18.55 gr.

Hr. Lauth beschreibt sodann die niedrigen Thiergattungen, welche sich in dem ursprünglichen und in dem mit Luft gesättigten Wasser entwickeln. Die von Hrn. Lauth beobachteten Thatsachen können vielleicht zur Lösung der für Paris so wichtigen Frage der Verbesserung des Sanitätszustandes der Seine wirksam beitragen.

---

188. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Journal für praktische Chemie.

Bd. 15, Heft 5.

Claesson, Peter. Ueber Aethylmerkaptan. S. 193.

Derselbe. Beiträge zur Kenntniss des Verhaltens der Alkalisulfide zum Wasser. S. 218.

Derselbe. Beiträge zur Kenntniss der Aethylsulfinsäure. S. 222.

Perger, Hugo, R., v. Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin (vorläufige Mittheilung). S. 224.

Morawski, Th. und Stingl, Joh. Chemische Untersuchung der Manganerze der Bukowina. S. 228.

Rosenfeld, Max, Beitrag zur Kenntniss des normalen und basischen Bleichromats. S. 239.

II. Dingler's polytechnisches Journal.

Bd. 223, Heft 6.

Fischer, Ferd. Ueber die Anforderungen, welche an ein zu häuslichen Zwecken bestimmtes Wasser zu stellen sind (Schluss). S. 589.

Camacho. Elektromagnetische Maschine. S. 605.

Bischof, Carl. Pyrometrische Untersuchung von drei Chamottesteinen. S. 606.

Laurent, L. Neues Saccharimeter. S. 608.

Savalle, D., Sohn und Comp. Destillations- und Rectificationsapparate. S. 615.
Bradbury, W. A. Pyrometer zur Bestimmung der Temperatur des heissen Gebläsewindes. S. 620.
Bode, Friedr. Ueber Concentration von Schwefelsäure auf 60° B. und über Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparates (Fortsetzung). S. 621.
Derselbe. Beschreibung des Gloverthurmes. S. 623.
Derselbe. Resultate des Gloverthurmes. S. 628.
Berg und Nepp. Knochenbrennofen mit Retorten. S. 629.
Cech, C. O. Ueber das Färben mikroskopischer Präparate mit Eosin. S. 630.
Wagner, Rudolf, v. Zur technischen Verwendung des Ammonvanadates. S. 631.
Goppelsröder, Friedr. Elektrochemische Studien über die Benzolderivate (Fortsetzung). S. 634.
Derselbe. V. Elektrolyse der Anilin und Toluidinsalze in Gegenwart von Nitrat, Nitrit oder Chlorat des Kaliums in wässeriger Lösung. S. 634.
Rosenstiehl, A. Ueber die Theorie der Anilinschwarzbildung. S. 638.
Zur Geschichte der Leichenverbrennung. S. 640.

III. Bulletin de la Société chimique de Paris.
No. 7.

Legrip et Petit, A. Sur l'extraction de la caféine. P. 290.
Cazeneuve, P. et Caillol, O. Extraction et dosage de la pipérine dans les poivres. S. 290.

VI. Comptes rendus.
No. 10.

Berthelot, Sur les températures de combustion.
Levy, Maurice, Sur la Théorie mécanique de la chaleur. P. 442.
Duvillier, E. Méthode pour retirer le platine des chloroplatinates. P. 444.
Montgolfier, J., de. Sur l'isomérie du pouvoir rotatoire dans les camphols. P. 445.
Goppelsröder, Fr. Sur une cuve au noir d'aniline et sur le changement du noir d'aniline en une matière colorante rose fluorescente. P. 447.
Richet, Ch. Recherches sur l'acidité du suc gastrique de l'homme, et observations sur la digestion stomacale, faites sur une fistule gastrique. P. 450.
Cazeneuve, P. Action de l'hydrosulfite de soude sur l'hématosine du sang. P. 452.
d'Arsonval, A. Du maintien des températures constantes.
Coquillion, J. Sur les appareils grisoumètres qui peuvent servir à doser l'hydrogène protocarboné dans les mines. P. 458.
Hermite, H. Sur l'unité des forces en Géologie. P. 459.
Pisani, F. Examen chimique de la turnerite. P. 462.
Berthelot. Influence de la pression sur les phénomènes chimiques. P. 477.
Damour, A. Sur un fer métallique trouvé à Santa-Catarina (Brésil). 478.
Boussingault. Observations relatives à la Communication précédente. P. 481.
Daubrée. Observations sur le fer natif de Sainte-Catherine, sur la pyrrothine et la magnétite qui lui sont associées. S. 482.
Terreil, A. Des métaux qui accompagnent le fer. P. 497.
Grandeau, H. et Bouton, A. Étude chimique du gui (Viscum album, L.). P. 500
Feltz, V. et Ritter, E. Empoisonnement aigu par l'acétate de cuivre. P. 506
Boussingault. Sur la décomposition du bioxyde de baryum dans le vide, à la température du rouge sombre. P. 521.
Daubrée. Actions physiques et mécaniques exercées par les gaz incandescents et fortement comprimés, lors de la combustion de la poudre. Application de ces faits à certains caractères des météorites et des bolides. P. 526.
Houzeau, A. Sur la réforme de quelques procédés d'analyse usités dans les laboratoires des stations agricoles et des observatoires de Météorologie chimique. P. 550.
Patrouillard, L. Sur la préparation de l'acétate de magnésie cristallisé et sur la fermentation de ce sel. P. 553.

Demarçay, E. Sur un mode de production simple de certains acides mono, bi et trichlorés. P. 554.
Reboul, E. et **Bourgoin**, E. Transformation de l'acide pyrotartriques normal en acide dibromopyrotartrique et en acide dibromosuccinique. P. 556.
Halier, A. Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène. P. 558.
Rosenstiehl, A. Sur la constitution de la pseudopurpurine; suite des recherches sur les matères colorantes de la garance. P. 559.
Berthelot. Remarques sur la présence de la benzine dans les gaz de l'éclairage. P. 571.
Pasteur. Note au sujet d'une communication de M. Weddell concernant l'avantage qu'il y aurait à remplacer la quinine par la cinchonidine. P. 577.
Tieghem, van. Sur la digestion de l'albumen. P. 578.
Gayon, U. Sur la transformation du sucre cristallisable en glucose inactif dans les sucres bruts de canne. P. 606.
Champion, P. et **Pellet**, H. Sur la composition du coton-poudre. P. 609.
Dewar, J. Etudes sur la série des quinolines: transformation de la leucoline en aniline. P. 611.
Etard, A. Sur la nitrotoluquinone et l'acide chloranilique. P. 614.
Lauth, Ch. Sur les eaux d'égout de Paris. P. 617.
Laujorrois. Sur les propriétés antiseptipues du bichromate de potasse. P. 625.
Meunier, Stan. Recherches expérimentales sur les sulfures naturels. P. 638.
Clermont, Ph., de et **Guiot**, H. Sur le sulfure de manganèse. P. 653.
Radziszewski, R. Réponse aux remarques de E. Chevreul, concernant la phosphorescence des corps organiques. P. 656.

V. Bulletin de la Société industrielle de Rouen.

T. V, No. 1.

Clouet, J. Notice sur le Celluloïd. P. 36.
Storck et **Coninck**, de. Note sur le Chlorate de chrome et sur un Chromate de plomb obtenu par vaporisage. P. 43.
Dépierre, J. et **Tatarinoff**, B. Note sur l'application du Chlorate de chrome. P. 47.
Bergeron, G. et J. **Clouet**. Nouvelles recherches physiologiques sur la Fuchsine pure. P. 57.

VI. Gazzette chimica italiana.

Fasc. II e III.

Pisati, G. Sull' elasticita dei metalli a diverse temperature. P. 61.
Spica, P. Sopra un nuovo gruppo di composti „le selenioure" e sopra un metodo per determinare il selenio in tali composti.
Musso, G. Sulla relazione che intercede fra la somma di forza viva sottratta al raggio luminoso dalla pianta clorofillina e la somma di forza viva ottenuta dalla combustione dalla pianta stessa. P. 100.
Pizzi, A. Sulla purificazione del cloruro manganoso ottenuto dal residuo della preparazione del cloro con l'acido cloridrico ed il biossido di manganese naturale. P. 111.
Associazione francese pel progresso delle science. Congresso di Clermont Ferrand. Sezione di Chimica. P. 114.
Troost e **Hautefeuille**. Ricerche critiche sopra alcuni metodi impiegati per determinare la densità dei vapori e sulle conseguenze che se ne deducono. P. 125.

VII. Atti della R. Accademia dei Lincei.

Fasc. 3.

Sella. Sulla esistenza del Realgar e dell' Orpimento nei monte di Santa Severas, provincia di Roma. P. 66.
Schiff. Intorno alla costituzione dell chloralio ammonio e dell' aldeidato d'ammonio. P. 73.

VIII. Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

T. IX, No. 3.

Latschinoff. Ueber die Oxydation des Cholesterins. P. 82.
Beilstein und Kurbatoff. Ueber die Substitutionsproducte des Benzols. P. 99.
Krestovnikoff. Ueber die Isobernsteinsäure. P. 114.
Karovnikoff. Ueber die Einwirkung der Bromure der Olefine auf oxalsaures Silber. P. 117.
Cech und Schwebel. Neue Bildungsweise des Isocyanphenyls. P. 119.

Berichtigungen.

Heft 3, Seite 292, Zeile 1 und 2 v. o. lies: „Cc." statt „Cm."
- 6, - 569, - 4 u. 5 v. u. lies: „und vielleicht identisch mit derjenigen, welche Werigo und Werner aus Glycerinsäure, jedenfalls identisch mit derjenigen, welche Pinner" statt „und identisch mit derjenigen, welche Werigo und Werner aus Glycerinsäure, Pinner".
- 6, - 572, - 16 und 17 v. u. lies: „Naphtylamins" statt „Naphtalins".
- 6, - 574, - 12 v. u. lies: „Retortenhalse" statt „Retorteninhalte".

Nächste Sitzung: Montag, 23. April.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 23. April 1877.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Dr. C. Preusse, Stabsarzt, Berlin, Liesen-Strasse 1;

Arthur Gossmann, Bonn, 91 Meckenheimer-Strasse;

Heinrich Erzinger, Chemische Fabrik von Frei-Herzog in Aarau (Schweiz);

Carl Przibylla, Chemiker der Cementfabrik von A. Bernoully in Wildau bei Schöpfurt;

Wilhelm Kalmann, Präparator an der k. k. techn. Hochschule, Wien;

Dr. Thomas C. von Nuys, H. C. Stiefel, } Chemisches Institut Strassburg;

Oswald Senff, Calbe a. d. Milde, Altmark, Preussen;

R. Steinmig, Hottingen bei Zürich.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern vorgeschlagen werden die Herren:

Konrad Lange in Opladen (durch E. Sell u. C. Göppner);

Heinrich Typkociner, Tübingen, Wilhelm-Str. 2 (durch R. Schultz und O. Schumann);

Raphael Meldola, 21 John Street Bedford Row WC London, David Bendix, Prince Regent Wharf, Victoria-Docks, London E, } (durch G. Auerbach und J. Marzell);

Dr. Wm. Möslinger, Breslau, Schweidnitzer-Strasse 40 (durch E. Sell und R. Biedermann);

J. Boas Boasson, Adresse: Herren Renard Villet & Buerand, Lyon (durch E. Nölting und W. F. A. Bohlen);

B. v. Kurdwanowsky, Berlin, Kloster-Strasse 26, Lab. d. Gewerbe-Academie (durch C. Liebermann und St. v. Danzel);

Paul Sieg, Berlin, Universit.-Laborat. (durch J. Bendix und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Lorscheid. Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. Freiburg 1877.

W. P. Prentice. Argument in a case of adulteration of milk. New York 1877. (Vom Verf.).

P. T. Austen. On some Derivatives of Diphenylamine. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

Derselbe. On Dinitroparadibrombenzols and Derivatives. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

J. Seeger u. Dr. Kratschmer. Beitrag zur Kenntniss der saccharificirenden Fermente. (Sep.-Abdr. vom Verf.)
Giorgio Roster. Note mineralogiche su Visola d'Elba. Roma 1876. (Vom Verf.).
Allgemeine Chemikerzeitung, No. 15, 16.
Der Naturforscher No. 15, 16.

Im Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 186, No. 2 und 3.
Chemisches Centralblatt No. 15, 16.
Deutsche Industriezeitung No. 15, 16.
Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie, XV. Jahrg. (1874), Märzheft nebst Beilagen: der Marktbericht und Rathgeber in Feld, Stadt und Haus.
Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akedemie der Wissenschaften zu München. 1876. Heft 111.
Archives des sciences physiques et naturelles, Genève; No. 229, 230, 231 (Janv., Févr., Mars) 1877.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique, t. 43, No. 2.
Revue scientifique No. 42. 43.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 224, H. 1.
Comptes rendus, t. LXXXIV, No. 15, 16.

Der Schriftführer: A. Oppenheim. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

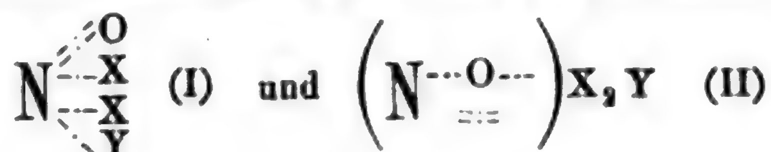
189. H. Kommrath: Beitrag zur Theorie der chemischen Verwandtschaftskraft. II.

(Eingegangen am 13. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

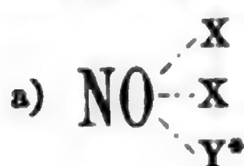
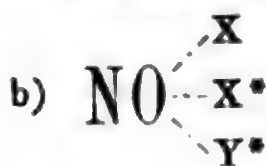
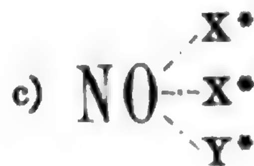
Die letzte Arbeit Lossen's über die Structurformel des Hydroxylamins veranlasst mich schon jetzt, nachstehende Betrachtungen mitzutheilen.

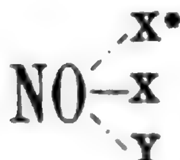
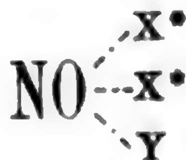
Gleichgültig, ob man den Atomen verschiedener Elemente eine qualitativ verschiedene Verwandtschaftskraft zuschreibt oder nicht, die Quantität dieser Kraft wird man für Atome verschiedener Elemente stets verschieden setzen müssen, wenn man nicht zu complicirten Hypothesen seine Zuflucht nehmen will. Den folgenden Betrachtungen liegen die beiden Sätze zu Grunde: 1) Die Atome verschiedener Elemente besitzen eine verschiedene Intensität (Quantität) der Verwandtschaftskraft; 2) Wirkung und Gegenwirkung sind einander gleich. Wenn nun die einwerthigen Atome oder Gruppen X, Y, Z, R die unter einander verschiedenen Affinitäten x, y, z, r besitzen, so muss in den Verbindungen CX_4, CY_4, CZ_4, CR_4 das Kohlenstoffatom C stets eine verschiedene Kraft äussern, wenn nicht $C > 4x$ etc. ist. Wenn $C > 4x$ etc., so ist von jeder Verbindung nur eine Modification

möglich; der Werth der Kohlenstoffvalenzen ist in derselben Substanz derselbe, wechselt jedoch von Substanz zu Substanz, die Kohlenstoffaffinität wird nie ganz aufgebraucht. Ist $C > 4x$ etc., so wird X_1 mit der Kraft x anziehen und angezogen und ebenso X_2 und X_3; für X_4 jedoch behält das Kohlenstoffatom nur die Kraft $C - 3x$ übrig; eine von den vier Valenzen wirkt schwächer als die drei übrigen; die Verbindung besitzt noch $4x - C$ potentielle X-Verwandtschaftskraft. Wenn sich diese potentielle Kraft auf mehr als ein Atom vertheilt, so können isomere Verbindungen entstehen; gleichmässig auf alle wird die potentielle Kraft vertheilt sein, wenn alle unter denselben Bedingungen und gleichzeitig an das Kohlenstoffatom treten. Von diesen Verbindungen ist eine unbeschränkte Zahl möglich; chemisch werden sich dieselben kaum anders als durch eine verschieden leichte Zersetzbarkeit von X unterscheiden. — Ich will die besprochenen Isomerieverhältnisse nur noch für die beiden Formeln



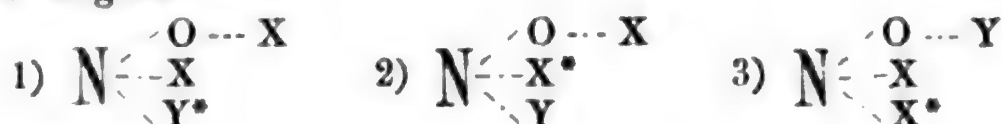
erörtern. I. Es sind wieder die drei Fälle zu unterscheiden $NO \gtreqless 2X + Y$. 1) 2) Wenn $NO \geqq 2X + Y$, so ist nur eine Verbindung N(O, X, X, Y) möglich, vorausgesetzt, dass man von dem Einfluss der Sauerstoffmasse auf die nächsten Atome absieht. 3) Wenn $NO < 2X + Y$, so existiren drei Klassen von Isomeren. An der freien Verwandtschaftskraft $2X + Y\,NO$ hat Theil a) ein Atom, oder es haben Theil b) zwei, c) drei Atome. So ergeben sich die Formeln (die potentielle Kraft ist durch * bezeichnet):

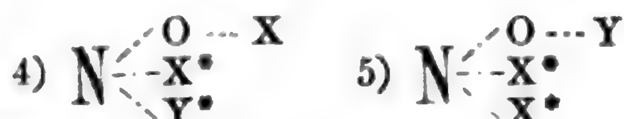
a)  b)  c) 

b) und c) lassen natürlich unendliche Variationen zu. Die beiden Fälle b) unterscheiden sich dadurch, dass in dem einen X und Y, in dem andern beide X leichter oder schwieriger ersetzt werden können; ähnliches gilt für die verschiedenen Fälle c). Wie die disponible Verwandtschaftskraft sich bestätigt, ob sie bewirkt, dass sich z. B. X und Y b) gegenseitig binden, oder dass physikalische Isomerien ent-

stehen, kann nicht bestimmt werden. II. Die Formel $\left(N \overset{\cdots O \cdots}{\vdots}\right) X_2 Y$ erlaubt, wenn $(N \cdots O \cdots) > 2X + Y$ nur zwei Isomerien: $N \overset{\cdots O \cdots Y}{X_2}$ und $N \overset{\cdots O \cdots Y}{X, Y}$. Ist dagegen $(N \cdots O \cdots) < 2X + Y$, so sind folgende Isomere möglich:





4) und 5) gestatten unendliche Variationen; 1), 2) und 3) bilden die Extreme; zwischen 1) und 2) steht 4) als Uebergang. Die Variationen von 4) und von 5) werden sich je untereinander kaum unterscheiden, wenn sie sich nicht den Extremen nähern oder wenn die disponible Kraft nicht gleichmässig vertheilt ist.

Von der Gleichwerthigkeit der verschiedenen Valenzen eines Atoms kann man also a priori nie sprechen, wenn man nicht den physikalischen Grundsatz causa aequat effectum vernachlässigen oder wenn man die Frage nicht dogmatisch behandeln will. Wenn Hofmann fand, dass Amylaethylanilin identisch ist mit Aethylamylanilin, so beweist dieses nur, dass $C_5 H_{11} + C_2 H_5 + C_6 H_5 < N$; ist der verallgemeinerten Gleichung $a + b + c \leqq d$ nicht genügt, so müssen von der Verbindung $D \langle \begin{smallmatrix} A \\ B \\ C \end{smallmatrix}$ Isomere existiren. Als man die Frage nach der Verschiedenheit der Valenzen eines Atomes aufwarf, bewies man den schädlichen Einfluss der graphischen Formeln und der Lehre von den Attractionscentren.

Ein Atom kann nur eine Kraft besitzen, von der bald mehr, bald weniger bethätigt wird; gerade so wie ein Magnet, der maximal 4 Kilo trägt, doch auch jedes Gewicht unter 4 Kilo, und nicht blos $\frac{4}{N}$ Kilo oder Vielfache davon zu tragen vermag, wenn $\frac{4}{N}$ ein conventionelles Maass ausdrückt.[1]) Man scheint vergessen zu haben, dass das chemische Maass, die Kraft des Wasserstoffatoms, nur ein Pauschquantum ist, unbrauchbar für feinere Untersuchungen.

Schliesslich will ich darauf aufmerksam machen, dass, wenn aus $\overset{1}{N}\overset{2}{O}\overset{3}{B}BA$ der Körper $NO\overset{1}{B}AH$ entsteht[2]) und dieser identisch

[1]) Die chemische Affinität würde sonst die einzige intensiv-intermittirend wirkende Kraft sein, welche wir kennen.

[2]) Ann. Chem. 186, 42.

ist mit $NO\overset{1}{B}\overset{2}{A}H$, man doch auch folgern kann, $NO\overset{1}{B}\overset{2}{A}\overset{3}{H}$ sei identisch mit $NO\overset{1}{B}\overset{2}{H}\overset{3}{A}$, sicherer sogar, als dass $NO\overset{1}{B}\overset{2}{H}\overset{3}{A}$ nicht existirt. Die Gleichung $NO\overset{1}{B}\overset{2}{A}\overset{3}{H} = NO\overset{1}{B}\overset{2}{H}\overset{3}{A}$ ist nach Obigem leicht zu discutiren.

190. F. Witting und Jul. Post: Vorläufige Notiz über die Darstellung isomerer Sulfoxylole.

(Eingegangen am 17. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Mittheilung, dass auch anderweitig über die Gewinnung isomerer Sulfoxylole gearbeitet werde, veranlasst uns zur Veröffentlichung der bis jetzt in dieser Richtung erhaltenen Resultate.

Gleiche Volumina von bei 139—141° C. siedendem, sog. reinen Xylol (aus der Fabrik von Kahlbaum) wurden mit rauchender, reiner Schwefelsäure behandelt. Nach Verdünnung mit Wasser, Neutralisation mit Bariumcarbonat und Eindampfen der Lösung schieden sich kleine Krystalle des Bariumsalzes aus. Die Versuche, das so gewonnene rohe Salzgemisch durch fractionirte Krystallisation zu trennen, scheiterten; es liess sich nur eine rohe Trennung ermöglichen. Wir schritten daher nach dem Vorgange von Limpricht (Annal. CLXXVII, 64) zur Darstellung bezw. Trennung der Sulfamide. 100 Gr. xylolsulfisaures Kalium wurden mit der gleichen Menge Phosphorchlorid zusammengerieben und darauf in Wasser eingetragen. Das Chlorid sank als schweres Oel zu Boden, es wurde kurze Zeit gewaschen und mit concentrirtem Ammoniak versetzt. Aus der wässrigen Lösung des so gewonnenen Amids erhielten wir durch fractionirte Krystallisation zwei verschiedene Amide, die nach wiederholter Umkrystallisation aus Wasser, Alkohol und Aether constante Schmelzpunkte zeigten. Das zuerst auskrystallisirende schmolz bei 123° C., das zweite bei 132° C. Wir versuchten nun die Amide durch Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren zu regeneriren. Nach mehrstündiger Behandlung bei 150°—180° war in der That xylolsulfisaures Ammon gebildet, jedoch in so geringer Menge, dass das Material zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Beim Erhitzen über 180° spaltete sich nämlich das Amid in Xylol und Schwefelsäure, bezw. Ammonsulfat (es tritt dabei kein Chlor in das Xylol ein). Durch genaue Beobachtung der Temperaturgrenzen, namentlich durch längere Behandlung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ist der Erfolg zweifellos.

191. V. Merz u. W. Weith: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich.

(Eingegangen am 16. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Ueber Versuche zur Gewinnung aromatischer Nitrile.

1) Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe und Cyanmetalle.

Wie bekannt, sind diejenigen aromatischen Halogenkohlenwasserstoffe, welche die substituirenden Atome direct am sogenannten Benzolkern enthalten, durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet; sie unterscheiden sich hierdurch in characterisirter Weise von den Halogenverbindungen der Fettreihe.

Derart zeigen die Versuche u. a. von Couper[1]), Riche[2]) und Fittig[3]), dass das Chlor- bezw. Brombenzol von concentrirter weingeistiger Kalilauge, von Kaliumacetatlösung, Silberacetat u. s. w. bei Temperaturen bis 200° nicht angegriffen werden; ähnlich beständig ist nach den Mittheilungen von Kekulé[4]) auch das Jodbenzol.

Es war trotzdem wahrscheinlich, dass höhere Temperatur auch den aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen schliesslich das Vermögen bringen würde in doppelte Umsetzungen einzugehen, d. h. so zu reagiren wie die entsprechenden Fettkörper schon ohne oder bei nur geringer Wärmezufuhr.

Diese Annahme ist nun wirklich durch Versuche bestätigt worden, welche Hr. Karl Schelnberger auf unsere Veranlassung ausgeführt hat. Vorerst handelte es sich um die Erlangung von Cyanüren.

Zu diesem Behufe wurden die aromatischen Kohlenwasserstoffe entweder als Dampf durch ein glühendes Rohr über Blutlaugensalz geleitet oder aber im Luftbad mit Cyanmetallen auf 300—400° erhitzt.

Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe und glühendes Blutlaugensalz.

Hr. Schelnberger benutzte eine Mischung von wasserfreiem feinpulverigem Ferrocyankalium mit so vielem Quarzsand, dass ein Niederschmelzen nicht stattfinden konnte; das Gemenge kam in ein etwas weites, schwer schmelzbares Rohr und wurde so im Verbrennungsofen erhitzt, darüber hinweg leitete Schelnberger den Dampf der zu prüfenden Halogenverbindung für gewöhnlich im langsamen Strom; die Reactionsprodukte und noch unveränderte Substanz sammelten sich in einer gekühlten Vorlage. Nebenbei traten als die Ergebnisse secundärer Zersetzung fast immer Blausäure und Ammoniak auf.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 104, 225.
[2]) Ibid. 121, 359.
[3]) Ibid. 133, 49.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 137, 157.

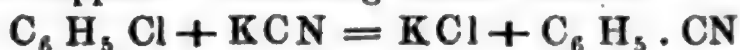
Chlorbenzol. Wird Chlorbenzol wie eben erörtert behandelt, so entsteht eine dunkle Flüssigkeit, welche einen scharfen Geruch zeigt, indessen nach dem Zerreiben auf der Handfläche deutlich nach bittern Mandeln duftete.

Die Flüssigkeit begann um 80° zu sieden, eine grössere Menge, hauptsächlich unverändertes Chlorbenzol, destillirte zwischen 140—150°, endlich ging zwischen 190—200° ein stark bittermandelölartig riechendes Liquidum über, welches nach wiederholter Fractionirung bei 191° versiedete und hiernach Benzonitril sein musste.

Die Verseifung u. s. w. dieses Körpers ergab neben Ammoniak eine Säure, welche sich durch den Schmelzpunkt zu 121° und ihre übrigen Eigenschaften als Benzoësäure auswies.

Metallgehalt des Silbersalzes gef. 47.09, ber. für Silberbenzoat, $C_7 H_5 Ag O_2$, 47.16 pCt.

Es ist somit constatirt, dass Blutlaugensalz resp. Cyankalium und Chlorbenzol in doppelte Umsetzung treten können.



$$C_6 H_5 Cl + KCN = KCl + C_6 H_5 . CN$$

Die Ausbeute an Benzonitril war übrigens nicht sehr erheblich Am besten wird nur schwach geglüht und der Chlorbenzoldampf langsam durch die Röhre geleitet. Stärkeres Erhitzen lässt viel Benzol und zudem Cyanammonium entstehen, auch wird dann im Glührohr reichlich Kohle abgeschieden. Bei Benutzung eines Flintenlaufes statt des Glasrohrs entstand massenhaft Benzol.

Brombenzol lieferte mit Blutlaugensalz e. p. etwa denselben Betrag an Benzonitril bezw. an Benzoësäure wie das Chlorbenzol. Auch hier ist nur mässige Hitze anzuwenden.

Bibrombenzol wurde beim Leiten seiner Dämpfe selbst über stark glühendes Blutlaugensalz nur wenig verändert. Doch ergab die übliche Verarbeitung des Destillats kleine Mengen einer Säure, welche sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löste, beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen sublimirte und wohl zweifellos Terephtalsäure war. Zu einer genauern Bestimmung reichte die erhaltene Substanz nicht aus. Neben Terephtalsäure war auch etwas Benzoësäure entstanden. Schmelzpunkt 120—121°.

Chlortoluol. Zu den Versuchen diente gewöhnliches Chlortoluol d. i. eine Mischung von o- und p-Verbindung. Bei der Destillation über mässig glühendes Blutlaugensalz bildete sich ziemlich viel Blausäure sowie Ammoniak und wurde im vordern kalten Theil des Rohrs ein krystallinisches Sublimat erhalten, das der Hauptsache nach aus Cyanammonium bestand. Die Vorlage enthielt ein braunes Oel, welches zum grossen Theil zwischen 150—160° versiedete (unverändertes Chlortoluol), dann stieg das Thermometer bis über 200° und war derart das Vorkommen von Toluonitrilen indicirt.

Wegen nur geringer Ausbeute wurden die rohen Nitrile auch nicht weiter rectificirt sondern durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge u. s. w. auf Toluylsäure verarbeitet. Man erhält diese in Form einer weissen, flockig krystallinischen Substanz.

Ein Silbersalz, welches durch Aufnahme von solcher Säure in überschüssigem Ammoniak, Verdunsten des Ueberschusses über Schwefelsäure und Fällen mit Silberlösung als krystallinischer Niederschlag erlangt worden war, lieferte 44.37 pCt. Metall während das Silbertoluylat 44.44 pCt. verlangt. Somit hatten auch Chlortoluol und Cyankalium im Umtausch ihre Bestandtheile reagirt.

Die erwähnte Toluylsäure musste übrigens, was auch der niedrige Schmelzpunkt bestätigte, eine Mischung von o- und p-Substanz sein. In der That hat Hr. Schelnberger diese Säuren nach dem von Hrn. Fittig[1]) angegebenen Verfahren bequem trennen können. Er bereitete durch Kochen mit isländischem Doppelspathe ihre Calciumsalze und liess sie fractionirt krystalliren; aus den ersten Fractionen wurde sehr leicht reines Para- aus den übrigen Fractionen durch Umkrystallisiren schliesslich aus Weingeist ebensolches Orthosalz erhalten. Die weiterhin dargellte p-Toluylsäure schmolz wie normal bei 177 bis 178° die o-Säure dagegen bei 102°.

Da der letztere Schmelzpunkt ziemlich nahe an dem der Metasäure liegt, so wurde die vermuthliche Orthosubstanz, behufs weiterer Verificirung durch Kaliumpermanganat oxydirt und daraus in der That gemäss der Angabe von Weith, das gleiche Gewicht an Phtalsäure erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag wie normal bei 182°, derjenige ihres langnadlig sublimirten Anhydrids bei 128°.

Bromnaphtalin. Ein erster Versuch mit Bromnaphtalin und schwach glühendem Blutlaugensalz lieferte nur sehr wenig α-Cyannaphtalin resp. α-Naphtoësäure. Bei höherer Temperatur ist das Resultat besser. Es ergab sich ein dunkles Oel, das beim Erhitzen zuerst etwas Naphtalin entliess (Schmelzpunkt 80°), zwischen 270° bis 280° destillirt das noch intacte Bromnaphtalin, gegen 300° folgte endlich in beträchtlicher Menge schon ziemlich reines Cyannaphtalin. Dieses lieferte beim längeren Erhitzen mit Salzsäure auf 180° eine mehrentheils compacte Masse von Naphtoësäure, welche Säure durch Auflösen in Ammoniak (wobei kleine Mengen von eingemischtem Bromnaphtalin zurückblieben), Wiederfällen durch Salzsäure und Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin rein und in schön weissen Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt wie normal 160°.

Das Silbersalz enthielt 38.40 pCt. Metall, ber. für Silbernaphtoat, $C_{11}H_7AgO_2$, 38.71 pCt.

Die Ausbeute an α-Cyannaphtalin bez. α-Benzoësäure war eine

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 247.

recht ergiebige, so dass man diese Körper ohne viele Mühe aus Bromnaphtalin darstellen könnte.

Es ist bemerkenswerth, dass die Monosulfosäuren und Monobromderivate des Naphtalins, Benzols und Toluols zu je zweien eine gewisse Analogie aufweisen, indem sich die beiden Naphtalinverbindungen relativ ausgiebig, diejenigen des Benzols weniger und die Toluolverbindungen am wenigsten ausgiebig in Nitrile verwandeln lassen.

Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe und Cyanmetalle unter Verschluss bei hoher Temperatur.

Bei diesen Versuchen wurden die erwähnten Halogenverbindungen mit überschüssigen Cyanmetallen auf 300—400° erhitzt. Das Versuchsrohr öffnet sich gewöhnlich unter nur geringem Druck und war meistens etwas Ammoniak, Blausäure oder in andern Fällen auch Cyangas wahrzunehmen. Doch scheint Ammoniak nur dann aufzutreten, wenn nicht jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen worden ist.

Um die Nitrile resp. stattgefundene doppelte Umsetzung nachzuweisen, wurde das Reactionsprodukt mit Aether erschöpft, dieser abgedunstet, worauf man die rückständige Masse entweder fractionirt destillirte oder eventuell direct verseifte, um so allenfalls nur spärlich entstandenes Nitril nicht zu übersehen.

Blutlaugensalz.

Chlorbenzol wirkt auf Blutlaugensalz gegen 400° langsam ein. Die anfangs weisse Masse hatte sich nach 10 Stunden schwärzlich gefärbt, doch war im Rohr nur wenig Druck enthalten. Wird der Röhreninhalt mit Aether ausgezogen, und dieser verdunstet, so hinterbleibt ein dunkles, ähnlich wie bittere Mandeln riechendes Oel. Seine Destillation lieferte viel unverändertes Chlorbenzol und nur ein kleiner Theil ging zwischen 190—200° d. i. beim ungefähren Siedepunkt des Benzonitrils über.

Da das zuerst übergegangene Chlorbenzol jedenfalls nitrilhaltig war, so wurde das gesammte Destillat mit weingeistiger Kalilauge erhitzt, wobei reichlich Ammoniak auftrat, und dann nach üblicher Methode auf Benzoësäure verarbeitet. In der That ergab sich eine nicht unbeträchtliche Menge dieser Säure. Dieselbe muss behufs völliger Reinigung entweder für sich sublimirt oder besser mit Wasserdämpfen desillirt werden; sie erlangt dann alle Eigenschaften der normalen Säure. Schmelzpunkt 121°.

Ein Versuch mit 5 Grm. Chlorbenzol und überschüssigem Blutlaugensalz lieferte bei 10stündigem Erhitzen 1.030 Grm. Benzoesäure also circa 20 Proc. der theoretischen Menge.

Ganz ähnlich wie Chlorbenzol verhält sich dem Blutlaugensalz gegenüber auch das Brombenzol. Derart gaben 7 Grm. Brombenzol

unter den für die Chlorverbindung angeführten Verhältnissen 1.2 Gr. Benzoësäure also etwa 22 Proc. der möglichen Menge.

Bei Anwendung von gewöhnlichem Cyankalium und Brombenzol war die Ausbeute an Benzoësäure merklich geringer — vermuthlich wegen der anderweitigen Bestandtheile des käuflichen Metallcyanürs.

Krystallisirtes Bromtoluol erwies sich gegenüber dem Blutlaugensalz um vieles beständiger wie das Brombenzol; auch nach langem Erhitzen auf 350—400° konnte nur wenig Säure erhalten werden. Die Säure war übrigens offenbar p-Toluylsäure, sie schmolz wie diese bei 177° und hatte auch sonst durchaus dieselben Eigenschaften.

Cyanblei.

Werden Chlorbenzol und überschüssiges Cyanblei mehrstündig auf etwa 350° erbitzt, so erscheint die zuvor weisse Masse nun schwarz gefärbt. Doch ist der Druck im Rohr nicht bedeutend. Benzonitril war nur wenig entstanden.

Ein quantitativer Versuch mit 5 Gr. Chlorbenzol lieferte 0.35 Gr. Benzoësäure; das sind nahezu 6.5 pCt. der theoretischen Menge.

Eine ganz ähnliche Ausbeute ergab auch das Brombenzol.

p-Bromtoluol lieferte nur Spuren von einer Säure, dagegen wurde bei Anwendung von Bromnaphatlin eine kleine Menge wohl charakterisirte α-Naphtoësäure erhalten. Schmelzp. 159.5°.

Cyansilber.

Versuche mit Chlor- oder Brombenzol und Cyansilber (behufs feinerer Vertheilung mit Kochsalz vermischt) bei 350° ergaben zwar die Bildung von Benzonitril, doch war die Menge der weiterhin erlangten Benzoësäure nicht wesentlich grösser wie bei Anwendung von Cyanblei.

Unter den gleichen Verhältnissen lieferten Bromnaphtalin und Cyansilber α-Cyannaphtalin bezw. α-Naphtoësäure, welche bei 159 bis 160° schmolz. Die Ausbeute war indessen auch hier eine nur spärliche.

Da die Verwandtschaft des Jods zum Silber diejenige des Chlors und Broms übertrifft und die Beständigkeit organischer Jodverbindungen relativ gering ist, so liess sich erwarten, dass jodirte Kohlenwasserstoffe und Cyansilber relativ leicht reagiren und ausgiebig Nitrile liefern würden.

Zunächst wurde Jodbenzol mit überschüssigem Cyansilber während einiger Stunden auf 280° erhitzt. Die Mischung hatte sich lichtgelb gefärbt, lieferte indessen wie üblich verarbeitet, kaum mehr als Spuren von Benzoësäure. Nach circa achtstündigem Erhitzen auf 320° war die Mischung prononcirt gelb geworden und wurden daraus nicht unerhebliche Säuremengen dargestellt.

Das Silbersalz dieser Säure lieferte 47.05 pCt. Metall, ber. für Silberbenzoat 47.16 pCt.

Am besten wird die Jodbenzol-Cyansilbermischung auf 350° erhitzt. Nach etwa 10 Stunden lag eine schwarze Reactionsmasse vor und öffnete sich das Versuchsrohr unter ziemlich starkem Druck, wobei ein nach Blausäure und Dicyan riechendes Gas entwich, das angezündet die für Cyancomplexe charakteristische pfirsichblüthfarbene Flamme zeigte. Ihre dunkle Farbe verdankt die Reactionsmasse einem Gehalt an Paracyan. Sie wurde mit Aether erschöpft, dieser verdunstet und das rückständige Oel destillirt; dabei ging etwa die Hälfte bis 185° über, zwischen 185—200° versiedete ziemlich viel Benzonitril, oberhalb 200° hinterblieb nur wenig sehr hoch siedende Substanz.

Ein quantitativer Versuch mit 2.5 Grm. Jodbenzol lieferte bei directer Verseifung des Aetherrückstandes 0.38 Grm. reine Benzoësäure oder 26.8 pCt. der theoretischen Menge.

p-Jodtoluol verhält sich dem Cyansilber gegenüber noch beständiger wie das Jodbenzol. Bei 300° war die Wechselwirkung sehr gering, doch wurde schliesslich eine kleine Menge Säure erhalten, welche bei 176° schmolz und zweifellos p-Toluylsäure war.

Um 350° wechselwirken p-Jodtoluol und Cyansilber zwar erheblicher wie vorhin, doch nicht in demselben Betrage wie das letztere und Jodbenzol; die Reactionsmasse war auch hier schwarz durch Paracyan und entwich beim Oeffnen des Rohres viel Cyangas. Der aus dem Aetherauszug erhaltene Rückstand zeigte vorherrschend den angenehmen Geruch des p-Cyantoluols und gab beim Verseifen u. s. w. die erwartete Parasäure. Diese krystallisirte aus heissem Wasser, nach zuvoriger Destillation mit Wasserdämpfen, in weissen, feinen Nadeln und schmolz wie normal bei 177°.

Silbersalz gef. 44.68 pCt. Metall, ber. für $C_8 H_7 Ag O_2$ 44.44 pCt.

o-Jodtoluol ist reactionsfähiger wie die p-Verbindung und also auch dem Jodbenzol ähnlicher.

Das Erhitzen der Orthojodverbindung auf 350° brachte dieselben Erscheinungen mit sich wie beim Paraisomeren oder beim Jodbenzol. Auch hier lag eine schwarze Masse vor und war Cyangas entstanden. Die braune Substanz verlor an Aether ein braunes, bittermandelölartig riechendes Oel, welches der Hauptsache nach um 200° überging, während nur wenig hochsiedende Substanz zurückblieb. Da die Siedepunkte des o-Jodtoluols und o-Cyantoluols fast übereinstimmen, so war an eine Isolirung des letzteren nicht zu denken. Die gewöhnliche Verarbeitung auf Säure lieferte indessen beträchtliche Mengen einer Substanz, welche schliesslich durch Destillation mit Dampf, wobei sie ziemlich leicht überging, und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Sie schoss hierbei in langen, feinen Nadeln an, welche bei 99° schmolzen.

Die o-Toluylsäure soll bei 102.5° schmelzen, indessen war der vorerwähnte Schmelzpunkt trotz wiederholten Umkrystallisirens und verschiedener Reinigungsversuche nicht weiter zu erhöhen.

Die Analyse des Silbersalzes ergab 44.73 pCt. Silber, ber. für Silbertoluylat 44.44 pCt.

Um die Identität der erlangten Säure mit o-Toluylsäure völlig sicher zu stellen, wurde eine Probe durch Kaliumpermanganatlösung oxydirt und nun auch Phtalsäure in reichlicher Menge erhalten. Schmelzpunkt 180—181° statt 182°, derjenige des leicht erhaltenen Anhydrids wie normal bei 128°.

Es war somit o-Toluylsäure erlangt worden, bezw. hatten sich o-Jodtoluol und Cyansilber zu o-Toluonitril und Jodsilber umgesetzt.

Die Ausbeute an o-Toluylsäure betrug 20 bis 30 pCt. der theor. Menge. Derart wurden auf 6 Grm. o-Jodtoluol 0.8 und wieder 1.2 Grm. Säure erhalten, das sind circa 22 und 32 pCt. des möglichen Betrages.

Es hatte Interesse, die Reactionsfähigkeit auch des Jodnaphtalins zu Cyansilber zu erproben. Hr. Schelnberger erhielt das Jodnaphtalin durch die Einwirkung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf Quecksilberdinaphtyl.

Cyansilber und Jodnaphtalin wechselwirken noch nicht bei 250°, wohl aber bei 350°. Durch Verseifen u. s. w. des ätherischen Auszugs war eine reichliche Menge von α-Naphtoësäure zu erlangen, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser, dann aus Ligroïn in schön weissen Nadeln gewonnen wurde, indessen statt bei 160° schon bei 142—143° schmolz. Mehrfache Versuche, den Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren der Säure im freien Zustande oder vorerst als Calciumsalz zu erhöhen, waren fruchtlos; er blieb constant. Derartige Beobachtungen an der α-Naphtoësäure sind wiederholt gemacht worden und scheint hier ein Fall der sogenannten physikalischen Isomerie vorzuliegen, wie ja solche in neuerer Zeit namentlich von Laubenheimer[1]) geschildert worden sind. Die bei 160° schmelzende α-Säure ist übrigens zweifellos als das eigentlich normale Präparat zu erachten.

Das Calcium- und Bariumsalz der Säure aus Jodnaphtalin war relativ leicht löslich und wird abgesehen von Anderem auch hierdurch das Vorliegen von α-Naphtoësäure dargethan.

Ihre Analyse ergab die zur Formel $C_{11}H_8O_2$ stimmenden Werthe:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	76.39	76.75
Wasserstoff	4.76	4.65

Noch sei auf die leichte Veränderlichkeit des Jodnaphtalins hingewiesen. Wird bei der Verseifung des rohen Cyanids hoch — etwa bis 150° erhitzt, so entsteht massenhaft Naphtalin. Das anwesende

[1]) Diese Ber. IX, 760.

α-Cyanid ist ohne Einfluss auf die Zersetzung, da reines Jodnaphtalin e. p. dieselbe Veränderung erleidet. Das hierbei erlangte Naphtalin hatte die normalen Eigenschaften und schmolz bei 79.5°.

Durch unter Rückfluss kochende, weingeistige Kalilauge wurde das Jodnaphtalin nicht angegriffen.

2) Aromatische Kohlenwasserstoffe und Cyangas.

Das vielfach ähnliche Verhalten des Cyangases und der Halogene hat von jeher die Aufmerksamkeit der Chemiker gefesselt; die Entdeckung dieser Uebereinstimmung durch Gay-Lussac legte zuerst der Radicaltheorie ein sicheres Fundament.

Ohne auf die einzelnen Analogien und Nichtanalogien einzutreten, ist doch hervorzuheben, dass gecyante Kohlenwasserstoffe (Nitrile) noch nicht nach der für die Chlor- und Bromkohlenwasserstoffe gewöhnlichen Darstellungsmethode erhalten worden sind, d. h. durch directe Cyanirung.

Es lag bezüglich der Erlangung von Nitrilen nahe, Kohlenwasserstoffe mit leicht veränderlichen Cyanmetallen z. B. Cyanquecksilber zu erhitzen. Diese Versuche sind von Hrn. Schelnberger übernommen worden.

Zunächst wurde reines Benzol mit Cyanquecksilber eingeschmolzen und circa 10 Stunden lang bei 300—350° erhalten. Die innere Wandung des Versuchsrohres war mit schwarzem Paracyan sammt einzelnen Quecksilberkügelchen überzogen; das Rohr enthielt nur wenig Druck, doch war Blausäure schon aus Geruch und durch die gewöhnlichen Reactionen zweifellos zu erkennen, auch zeigte die ziemlich helle Reactionsflüssigkeit beim Verdunsten auf der Handfläche den charakteristischen Geruch des Benzonitrils. Der übliche Verseifungsprocess lieferte merklich Ammoniak und etwas Benzoësäure. Diese hatte alle typischen Eigenschaften incl. den Schmelzpunkt zu 121°.

Bei einem zweiten Versuch und noch höherer Temperatur (circa 400°) war die Ausbeute an Benzonitril bezw. Säure merklich grösser.

Aehnliche Ergebnisse wie beim Benzol wurden auch mit Toluol erhalten, nur lag hier eine Mischung isomerer Nitrile bezw. Säuren vor.

Naphtalin und Cyanquecksilber gaben unter denselben Umständen ausser Blausäure u. s. w. schliesslich α-Naphtoësäure. Schmelzpunkt circa 157°. Ihre Menge war allerdings sehr gering.

Es liess sich an Hand der geschilderten Ergebnisse annehmen, dass freies Dicyan und Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur in erheblichem Betrage reagiren würde.

Benzol und Cyangas.

Hr. Schelnberger leitete reines, aus Mercuridcyanür entwickeltes Cyangas zunächst durch siedendes Benzol und mit einem Ueberschuss

an dessen Dampf durch eine erhitzte, mit Bimstein beschickte Röhre, dann in einen Kühlapparat. Bald zeigte sich der betäubende Blausäuregeruch und zwar so, dass für Absorption durch Lauge zu sorgen war.

Das Destillat bildete eine etwas gelbliche Flüssigkeit, welche vorerst scharf nach Blausäure und nach dem Abdunsten dieser prononcirt wie Bittermandelöl roch. Beim Rectificiren ging zunächst viel unverändertes Benzol über; um den Siedepunkt des Benzonitrils war das Thermometer eine kurze Zeit lang constant, schliesslich hinterblieben geringe Mengen einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Substanz. Die verschiedenen Destillate wurden zusammen auf Benzoësäure verarbeitet; sie lieferten in der That erkleckliche Mengen dieser Säure. Durch Destillation mit Dampf gereinigt, krystallisirte die Säure in breiten, glänzenden Nadeln mit dem normalen Schmelzpunkt zu 121°.

Dass wirklich Benzoësäure vorlag, bestätigte eine Analyse des Silbersalzes. Gefunden 47.23, ber. 47.16 pCt. Silber.

Die Ausbeute an Benzoësäure war zunächst nicht bedeutend. Wie spätere Versuche des Herrn Weber gezeigt haben, ist es vortheilhaft, Benzoldampf mit überschüssigem Cyangas nur sehr langsam durch eine nur schwach rothglühende Röhre zu leiten. Als Cyangas langsam durch kaum siedendes Benzol strich, so dass nach anderthalb bis zwei Stunden blos zwanzig Grm. Destillat vorlagen, enthielt dieses wie die fractionirte Destillation ergab, sehr viel Benzonitril; daraus wurden über 8 Gr. an roher Benzoësäure erhalten.

Die zuletzt erwähnte Säure löste sich nur unvollständig in siedendem Ligroin, krystallisirte zudem in blos wenig entwickelten Formen; sie wurde mit Wasserdampf destillirt und erlangte dadurch alle Eigenschaften der durchaus reinen Benzoesäure. Schmelzpunkt 121°.

Der geringe Rückstand in heissem Ligroin löste sich kaum in siedendem Wasser und nur zum kleinsten Theil in Weingeist oder Aether, dagegen leicht und vollständig in Ammoniak.

Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium und während des Erkaltens fiel eine körnigkrystallinische Substanz heraus, welche bei 130° getrocknet und auf den Metallgehalt untersucht, als das Salz einer Benzoldicarbonsäure befunden wurde. Gef. 45.68, ber. 45.51 Proc. Barium.

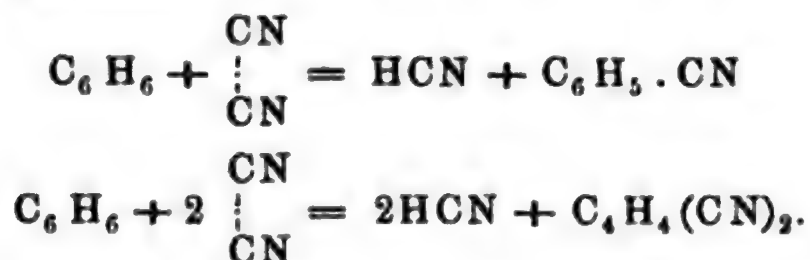
Berücksichtigt man die sehr geringe Löslichkeit des Bariumsalzes, ferner, dass die daraus abgeschiedene Säure von den gewöhnlichen Lösungsmitteln blos spurweise aufgenommen wurde — auch sublimirte ohne vorher zu schmelzen, so ist an ihrer Identität mit Terephtalsäure nicht zu weifeln.

Die Mutterlauge vom Bariumterephtalat lieferte mit Salzsäure einen geringeren Niederschlag, welcher auch von siedendem Wasser

nur wenig, von Weingeist und Aether dagegen leichter gelöst wurde, er schmolz erst bei hoher Temperatur und dürfte Isophtalsäure gewesen sein.

Dass neben Benzonitril auch Dicyanbenzol entsteht, zeigt schon die Destillation der rohen Reactionsmasse, indem die allerletzte Fraction krystallinisch erstart und daraus weiterhin Terephtalsäure (wahrscheinlich neben etwas Isophtalsäure) erhalten werden kann. Ihre Menge ist allerdings nicht gross. (Ob neben Terephtalsäure noch andere Dicarbonsäuren vorkommen, soll noch sicherer ermittelt werden.)

Das Hervorgehen von Mono- und Dicyanbenzol sowie von Blausäure aus Benzol und Cyangas involvirt einen Substitutionsprocess, welcher sich direct an die Wirkung des Chlors und Broms auf Kohlenwasserstoffs auschliesst.



$$C_6H_6 + \begin{matrix} CN \\ \vdots \\ CN \end{matrix} = HCN + C_6H_5 . CN$$

$$C_6H_6 + 2 \begin{matrix} CN \\ \vdots \\ CN \end{matrix} = 2HCN + C_4H_4(CN)_2.$$

Ausser den Nitrilen hatte sich auch etwas Diphenyl gebildet, welches nach ihrer Verseifung mit Wasser abdestillirt und so rein erhalten wurde. Schmelzpunkt 70°.

Naphtalin und Cyangas.

Ueber die Wechselwirkung dieser beiden Körper sind von Herrn Schelnberger verschiedene Versuche angestellt worden.

Bei relativ hoher Temperatur entstand nur wenig Naphtonitril, am entschieden meisten sammt der entsprechenden Blausäuremenge, wenn Dicyan und Naphtalin im langsamen Strom durch eine schwach glühende Röhre strichen. — Die Destillation der Rohprodukte lieferte zunächst viel unverändertes Naphtalin, gegen 300° folgte eine Substanz von den Eigenschaften des Cyannaphtalins.

Um alles Cyanür zu fassen, wurde das gesammte Reactionsprodukt auf Säure verarbeitet. Die Säure erwies sich als α-Naphtoësäure ohne eingemischtes β-Isomere. Sie wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren zunächst als Calciumsalz dann für sich rein erhalten. Schmelzpunkt 160°.

Eine Analyse ergab die folgenden Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	76.84	76.76
Wasserstoff	4.74	4.66.

Die Ausbeute an α-Naphtontitril resp. α-Naphtoësäure ist unter den zuletzt erwähnten Verhältnissen so erheblich, dass es, wenn eine

bessere Methode fehlte, doch unschwer wäre, genug Säure darzustellen, um sie gründlich studiren zu können.

3) Halogencyanüre und aromatische Verbindungen.

Da aromatische Kohlenwasserstoffe schon durch das Dicyan in Nitrile übergehen, so waren Versuche auch mit Halogencyanüren angezeigt, um die Nitrile vielleicht so, selbstverständlich neben einem Halogenwasserstoff, rasch und bequem zu erhalten.

Die Untersuchung des Herrn Schelnberger ergiebt nun den gerade umgekehrten Vorgang, indem nicht Nitrile, sondern Halogenkohlenwasserstoffe und daneben Blausäure erhalten wurde.

Benzol und Bromcyan.

Eine erhebliche Wechselwirkung der beiden Körper zeigte sich erst bei 220—240°, welche Temperatur 5—6 Stunden lang eingehalten wurde. Der Röhreninhalt bestand zum grösseren Theil aus einer dunklen Flüssigkeit sonst aus dunkler, fester Masse mit gelblichen, krystallinischen Partikelchen, welche polymerisirtes Bromcyan zu sein scheinen. Druck war in den Röhren nur wenig vorhanden; sie öffneten sich ohne das Erscheinen der erwarteten Bromwasserstoffdäumpfe, dagegen verbreitete sich der charakterisirende Geruch der Blausäure. Letztere wurde zudem in Form von Berliner Blau nachgewiesen. Sachbezüglich sei hervorgehoben, dass Bromcyan mit Natronlauge auch nicht die kleinste Menge von Cyannatrium liefert.

Der vorerwähnte Röhreninhalt wurde mit Aether extrahirt, dieser mit Lauge durchgeschüttelt, dann abgehoben, verdunstet und nun sein Rückstand fractionirt. Zunächst versiedete unverändertes Benzol, dann folgte bei 154—156° ein gelbliches Oel, während eine dunkle wenig erquickliche Masse zurückblieb.

Das zuletzt erlangte Destillat versiedete beim Rectificiren so gut wie vollständig um 154° d. i. der Siedepunkt des Brombenzols. Es hatte auch sonst alle Eigenschaften dieses Körpers inclusive den sehr beträchtlichen Bromgehalt.

Demgemäss lag Brombenzol vor

$$C_6 H_6 + CNBr = HCN + C_6 H_5 Br.$$

Naphtalin und Bromcyan.

Aehnlich wie Benzol und Bromcyan wechselwirken auch das letztere und Naphtalin. Die Reaction erfolgt ganz analog erst oberhalb 200°; sie ist bei 250° ziemlich rasch vollständig. Das Aussehen der Reactionsmasse war ungefähr dasselbe wie beim Benzol, auffallen musste die reichliche Menge an dunkler Flüssigkeit. Auch hier war der Druck im Rohr nur gering, fehlte Bromwasserstoff und hatte sich reichlich Blausäure gebildet.

Die Reactionsmasse wurde wie beim Benzol verarbeitet. Aus dem Aetherauszug hinterblieb viel dunkles Oel. Dieses lieferte beim Erhitzen noch unverändertes Naphtalin, dann um 270° eine helle, ölige Flüssigkeit, oberhalb 270° ging nur noch sehr wenig Substanz über. Der Rückstand bestand aus dunkler, kohliger Masse.

Das um 270° übergegangene Oel versiedete bei erneuter Destillation bei constant 276°. Dies ist der Siedepunkt des gewöhnlichen Bromnaphtalins, dessen Vorliegen zudem durch eine Brombestimmung festgestellt wurde.

	Gefunden.	Verlangt.
Brom	38.80	38.64.

Das Bromnaphtalin entsteht reichlich, jedenfalls ausgiebiger wie unter denselben Umständen das Brombenzol.

Weitere Versuche über das Verhalten von Bromcyan waren wohl überflüssig, dagegen ist noch das reciproke Verhalten des reactionsfähigen

Dimethylanilins und Jodcyans

untersucht worden.

Vermischt man diese beiden Körper, so zeigt sich eine fast sofortige Erwärmung und zugleich Entbindung von Blausäure, worauf die Mischung wenigstens gewöhnlich sehr bald zu einer grünlichen, blätterigkrystallinischen Masse erstarrt. Die letztere wurde durch Aspiration abgesaugt und dann aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sehr schöne, perlmutterglänzende Blätter anschossen, welche in allen Eigenschaften mit der von Herrn Weber aus Dimethylanilin und Jod erhaltenen Monojodbase übereinstimmte. Schmelzpunkt, wie ihn Weber gefunden hat, bei 79°.

Das Vorliegen von Monojoddimethylanilin, $C_6 H_4 J . N(CH_3)_2$, wurde ferner durch eine Jodbestimmung dargethan.

Gefunden.	Berechnet.
51.37	51.42.

Hiernach wiederholt sich die auffallende Reactionsweise der Halogencyanüre mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auch an andern Körpern der erwähnten Reihe.

Uebersieht man die geschilderten Untersuchungen, so folgt daraus:

1) dass aromatische Halogenkohlenwasserstoffe direct mit Cyanmetallen reagiren können, ebenso kann man

2) aus Kohlenwasserstoffen und Cyangas durch directe Substitution Nitrile erhalten, dagegen lassen sich

3) diese Körper aus Halogencyanüren und Kohlenwasserstoffen nicht gewinnen. Wohl ist eine Reaction herbeizuführen, sie liefert indessen nur Halogenkohlenwasserstoffe und Blausäure.

Wir beabsichtigen die Untersuchung über das Verhalten des Dicyans und der Halogencyanüre zu organischen Verbindungen weiter ausdehnen zu lassen.

II. Zur Kenntniss der Benzyl- und Dibenzyl-Essigsäure.

Es sind von Frl. L. Sesemann im Jahre 1874 einige Versuche über benzylirte Essigsäuren ausgeführt worden. Da die Arbeit im hiesigen Laboratorium kaum fortgesetzt werden dürfte, so wollen wir die einmal vorliegenden Ergebnisse nicht länger zurückhalten.

Als Ausgangsmaterial diente das nach der Methode von Frankland und Duppa dargestellte Reactionsprodukt von Natrium und Essigäther. Diese Masse wurde mit Chlorbenzyl am Rückflusskühler und zwar im Oelbade schliesslich bis auf 200° erhitzt. Beim Uebergiessen des erhaltenen Produkts mit Wasser entstand ein rothbraunes Oel, welches abgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt wurde. Zunächst destillirte noch intactes Chlorbenzyl; von 200—300° ging eine lichtgelbe und bewegliche Flüssigkeit über; später folgte ein ziemlich dunkles und zähflüssiges Oel von angenehmem Geruch. Das letztere Produkt war die Hauptmasse.

Monobenzylessigsäure (Hydro-Zimmtsäure.)

Durch wiederholtes Fractioniren der mittleren Destillate ergab sich schliesslich eine helle, fruchtähnlich riechende Flüssigkeit, welche zwischen 245—250° überging. Offenbar lag ein Ester vor und wurde daraus in der That durch Verseifung u. s. w. eine zunächst ölige Säure erhalten. Dieselbe destillirte bei ca. 280°, bildete ein hellgelbes Oel, welches nach und nach zu langen, centralgruppirten Nadeln erstarrte, welche bei 47° schmolzen. Von heissem Wasser wurde die Säure leicht aufgenommen und beim Erkalten zum Theil zunächst in öligen Tropfen abgesetzt, sie löste sich leicht in Alkohol und Aether. Nach den geschilderten Eigenschaften ist die erhaltene Säure Monobenzylessigsäure (Hydrozimmtsäure, Phenylpropionsäure u. s. w.).

In der That sind die vorhin angeführten Siede- und Schmelzpunkte diejenigen der eben erwähnten Säure. Das Vorliegen von Hydrozimmtsäure

$$C_9 H_{10} O_2 = C_6 H_5 . CH_2 CH_2 . CO_2 H$$

wurde fernerhin durch eine Verbrennung und die Analyse des Bariumsalzes dargethan.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	71.94	72.00
Wasserstoff	7.08	6.66.

Das Bariumsalz (dargestellt unter Anwendung von Bariumcarbonat) krystallisirte aus einer concentrirten, wässerigen Lösung in feinen, unter der Loupe erkenntlichen Nadeln. Es enthielt 2 Mol.

Krystallwasser. Scharf getrocknetes Salz lieferte 31.43 pCt. ber. für $(C_9 H_9 O_2)_2$ Ba: 31.49 pCt. Barium; Krystallwasser gef. 7.47, ber. 7.64 pCt.

Krystallform und Wassergehalt stimmen mit den Angaben Erlenmeyers über die Bariumverbindung der Hydrozimmtsäure.

Dibenzylessigsäure.

Die oberhalb 300° übergegangene, ölige, zähflüssige Fraction des eingangs erwähnten Destillats wurde wie üblich verseift und schliesslich in Wasser aufgenommen. Durch Salzsäure entstand ein beträchtlicher, voluminöser Niederschlag, der durch allmäliges Zusammenbacken gelblich und harzig wurde. Die Reinigung des Körpers gelingt leicht durch Destillation im Kohlendioxydstrom und mehrfaches Umkrystallisiren aus Ligroïn; derart ergaben sich schöne, farblose, prismatische und ihrem Habitus nach quadratische Krystalle. Sie lösten sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und schmolzen constant bei 85°. Die Ergebnisse der Verbrennung entsprachen dem Ausdruck $C_{16} H_{16} O_2$, welcher zunächst auf Dibenzylessigsäure $(C_7 H_7)_2 . CH . COOH$ zu deuten war.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	79.92	79.99	80.00
Wasserstoff	6.54	6.59	6.66

Das Molekulargewicht der Säure wurde durch die Analyse einiger Salze festgestellt.

Silberdibenzylacetat $C_{16} . H_{15} AgO_2$. Gef. 31.62 pCt.; ber. 31.12 pCt. Silber. Wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als weisser, flockiger und unlöslicher Niederschlag erhalten.

Bariumdibenzylacetat $(C_{16} H_{15} O_2)_2$ Ba. Gef. 21.83 pCt.; ber. 22.27 pCt. Barium. Entsteht beim Vermischen heisser Lösungen des Ammoniumsalzes und von Chlorbarium als weisser, dichter Niederschlag. Löst sich kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser. Schiesst aus heissgesättigter Lösung beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln an.

Calciumsalz $(C_{16} H_{15} O_2)_2 Ca + H_2 O$. Gef. 7.65 pCt.; ber. 7.72 pCt. Calcium. Wasser gef. 6.39 pCt.; ber. 6.49 pCt. Wurde wie das Bariumsalz dargestellt. Gänz ähnliche Eigenschaften.

Durch Lösungen der Dibenzylacetate z. B. des Ammoniumsalzes werden diejenigen der schweren Metalle fast durchweg gefällt und zwar oft unter charakteristischer Färbung.

Destillirt man Dibenzylessigsäure, etwa als Bariumsalz, mit überschüssigem Natronkalk, so unterliegt sie der normalen Metamorphose, indem als Hauptprodukt Dibenzylmethan entsteht. Das Destillat

ist ein etwas dunkles Oel von aromatischem Geruch. Ein Theil desselben destillirt noch unter 100°, weiter zeigte das Thermometer keinen bleibenden Siedepunkt, es stieg rasch über 300°, wo die Hauptmasse überging. Die ersten Antheile scheinen acetonhaltig zu sein, jedenfalls enthalten sie reichlich Benzol. Sein Vorkommen konnte durch die Erlangung von Nitrobenzol und weiterhin von Anilin (Siedepunkt 182°; charakteristische Farbreaktionen) sicher festgestellt werden. Es entsteht offenbar durch secundäre Zersetzung.

Das oberhalb 300° erlangte Destillat bildete ein fast farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, welches auch bei — 20° noch nicht erstarrte. Seine Elementaranalyse führte zur Formel

$$C_{15}H_{16} = CH_2(C_7H_7)_2$$

des Dibenzylmethans (Diphenylpropan).

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	91.60	91.83
Wasserstoff	8.49	8.17.

Hiernach zerfällt die Dibenzylessigsäure durch überschüssiges Alkali im Wesentlichen wie folgt:

$$CH(C_7H_7)_2CO.ONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_2(C_7H_7)_2.$$

Warme, rauchende Salpetersäure lässt aus dem Dibenzylmethan ein Dinitroprodukt $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$ hervorgehen; durch Brom entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur ein in Nadeln krystallisirendes Substitutionsderivat, welches indessen nicht näher untersucht worden ist.

Es war nach früheren Vorstellungen anzunehmen, dass der Aether der Benzyl- und der der Dibenzylessigsäure direkt aus einem Natrium- und Dinatrium-Essigäther entsteht. Durch die neueren, schönen Arbeiten von Wislicenus und seinen Schülern ist jedoch ersichtlich, dass zunächst der Aethyläther einer Mono- bezüglich einer Dibenzylacetylessigsäure sich bilden wird, woraus dann unter Abspaltung des Complexes C_2H_2O die Ester der Mono- und Dibenzylessigsäure hervorgehen.

III. Ueber Derivate des Dimethylanilins.

Wie die Angaben von Baeyer und Caro zeigen, wird das Nitrosodimethylanilin beim Erhitzen mit Natronlauge zu Nitrosophenol und Dimethylamin zersetzt. Es war von Interesse zu untersuchen, ob an Stelle der Nitrosogruppe auch andere acide Complexe den leichten Ersatz der Gruppe $N(CH_3)_2$ durch OH impliciren. Dabei war zunächst an das Nitrodimethylanilin zu denken und ist die nachstehende Untersuchung von Hrn. A. Weber[1]) ausgeführt worden.

[1]) Inauguraldissertation. Zürich 1876.

Mononitrodimethylanilin $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$.

Da rauchende Salpetersäure und Dimethylanilin zu heftig reagiren, so ist für ein Verdünnungsmittel zu sorgen.

Setzt man zum Dimethylanilin in der 10—12fachen Menge Eisessig nach und nach in kleinen Quantitäten die theoretische Salpetersäuremenge, so erfolgt eine sichtbare und nun rapide Reaction unter starker Erwärmung erst nach Zugabe fast aller Säure. Auch bei erwärmten Lösungen bleiben die Details der Reaction dieselben. Beim Erkalten krystallisiren gelbe, indessen noch verunreinigte Nadeln heraus; ihre Abscheidung wird durch Wasserzusatz vollständig gemacht. Da die Substanz mit Wasserdämpfen zu wenig flüchtig war, so wurde sie in alkoholischer Lösung unter Zugabe von reiner Thierkohle gekocht. Aus dem eingeengten Filtrat krystallisirten gelbe Nadeln, indessen mit etwas eingemischter zinnoberrother Substanz. Diese letztere löst sich in Alkohol schwer, in Benzol dagegen leichter wie die Nadeln, so dass man diese durch abwechselndes Umkrystallisiren aus beiden Flüssigkeiten leicht rein erhält. Die so gewonnene Substanz war Mononitrodimethylanilin $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	58.19	58.11	57.83
Wasserstoff	6.17	6.03	6.02.

Der Nitrokörper bildet lange, stahlblau glänzende, gelbe Nadeln und schmilzt bei 163°. Er ist keine Base mehr und hat Hr. Weber weder einfache Salze noch auch ein Platindoppelsalz erhalten können.

Von heisser Salzsäure wird die Nitroverbindung gelöst, indessen beim Erkalten offenbar unverändert wieder abgesetzt, indem sie wie früher bei 163° schmolz und chlorfrei war.

Nach Art des Nitrodimethylanilins sollte beim Kochen mit Natronlauge auch die Nitroverbindung zerfallen, nämlich in Nitrophenol und Dimethylamin. Durch Erlangung eines bekannten Nitrophenols wäre zudem die Constitution des Ausgangsproduktes erschlossen gewesen. Zum Spaltungsversuch diente eine Lauge von 1.25 spec. Gew. und wurde im Uebrigen Baeyer's Verfahren bei der Nitrosoverbindung benutzt; doch entstand keine Spur von Dimethylamin und die Substanz blieb überhaupt intact. Anderweitige variirte Versuche waren ebenso erfolglos.

Durch trocken Chlorwasserstoff und bei 180—200° wird die Nitroverbindung entmethylirt, indem reichlich Chlormethyl auftritt; der Rückstand bestand indessen aus einem dunklen und wenig erquicklichem Harz. Das wahrscheinlich zunächst entstandene Nitroanilin war zersetzt worden. Gleich erfolglos blieben Versuche mit concentrirter Salzsäure unter Verschluss. —

Es liess sich bei gleicher Behandlung des Reductionsprodukts vom Nitrodimethylanilin ein besseres Resultat erwarten. Die Nitroverbin-

dung reagirt energisch mit einer Zinn-Salzsäuremischung. Wird die erhaltene farblose Lösung stark eingedampft, so erstarrt sie krystallinisch und man erhält durch mehrmaliges Umkrystallisiren, am besten aus Alkohol, glänzende Würfel des Zinndoppelsalzes

$$C_6 H_4 (NH_2) . N(CH_3)_2 2 HCl . Sn Cl_2$$

gef. 30.05, ber. 29.65 pCt. Zinn.

Das durch Schwefelwasserstoff aus dem Zinnsalz erlangte Chlorhydrat krystallisirte aus der salzsauren Lösung in kleinen, weissen und sehr zerfliesslichen Blättchen, welche nicht ohne Färbung umzukrystallisiren sind. Die Salzsäurebestimmung entsprach der Formel des Chlorhydrats vom Amidodimethylanilin

$$C_6 H_4 (NH_2) . N(CH_3)_2 . 2 HCl.$$

Die Lösung des Chlorhydrats ist normal farblos, sie wird indessen auch durch schwache Oxydationsmittel, wie z. B. Eisenchlorid, und und zwar schon in der Kälte intensiv und prächtig roth bis violett gefärbt. Aehnlich tingirend wirkte auch Platinchlorid; derart waren Versuche um ein Doppelsalz erfolglos.

Durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Natronlauge, Schütteln mit Aether u. s. w., wurde die Base als Oel erhalten. Destillirt geht sie nahezu unverändert über und zwar als zunächst klare, farblose Flüssigkeit; diese bräunt sich indessen sehr rasch und wird zu einer schmierigen, dickflüssigen Masse.

Unter diesen Umständen hat die Reindarstellung der Base ihre Schwierigkeiten, wie denn auch die Verbrennung nur annähernd zur Formel

$$C_6 H_4 NH_2 . N(CH_3)_2$$

stimmende Werthe lieferte.

Beweisend für die Constitution der Base war ihre Metamorphose zu Diamidobenzol. Ihre Entmethylirung gelingt leicht. Leitet man bei 180° über das Chlorhydrat des Amidodimethylanilins trockenen Chlorwasserstoff, so entweichen Ströme von Chlormethyl (nachgewiesen als Methylmerkaptan und dessen Quecksilberverbindung) und hinterbleibt eine etwas dunkel gefärbte Masse. Diese löst sich leicht in schwach angesäuertem Wasser; durch Schwefelsäure entsteht in der concentrirten Lösung ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich nach seinem Säuregehalt als das Sulfat eines Phenylendiamins erwies. Gef.: Schwefelsäure 47.38 pCt.; ber. $C_6 H_4 (NH_2)_2 . H_2 SO_4$ 47.57 pCt.

Beim Zersetzen des Sulfates mit Natronlauge und Ausziehen mit Aether wurde als Rückstand aus diesem ein harzartiger Körper erhalten, welcher zu schönen, weissen Blättchen sublimirte, die bei 139° schmolzen. Durch Braunstein und Schwefelsäure oder mit Eisenchloridlösungen entstanden daraus beim Erwärmen reichliche Mengen von Chinon, das an den charakteristischen Eigenschaften nicht zu verkennen war.

Das vorhin erwähnte Phenylendiamin ist somit die Paraverbindung, welche, wie bekannt, bei 140° schmilzt und leicht in Chinon übergeht. Die Ueberführung des Nitrodimethylanilins, zunächst in Amidodimethylanilin, dann in Phenylendiamin beweist, dass auch die beiden ersten Substanzen nur Parakörper sein können. Dieser Auffassung entspricht ferner die Thatsache, dass wie das Phenylendiamin so auch das Amidodimethylanilin durch Oxydationsmittel in Chinon übergeht. Diese Umbildung vollzieht sich mit Leichtigkeit sowohl durch Braunstein und Schwefelsäure als auch durch Eisenchlorid. Man beobachtet im letzteren Falle das Verschwinden der zunächst erscheinenden prächtigen Färbung, während dafür ein penetranter Chinongeruch auftritt.

Es werde hervorgehoben, dass man schon ein Nitrodimethylanilin kennt, welches die Paraverbindung sein sollte. Schraube[1]) erhielt nämlich diesen Körper durch Oxydation des Nitrosodimethylanilins und andererseits hat Baeyer[2]) aus letzterem Nitrosophenol und daraus das nicht flüchtige also p. Nitrophenol dargestellt. Die Nitroverbindung des Hrn. Weber schmilzt bei 163°, diejenige von Schraube bei 169°; auch soll letztere mit Säuren krystallisirende Salze bilden; also basische Eigenschaften besitzen, welche dem Nitrokörper des Hrn. Weber durchaus abgehen. Wie diese Verschiedenheiten zu erklären sind, ist weiteren Versuchen zu überlassen.

Dinitrodimethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2$.

Wirkt Salpetersäure auf eine concentrirtere Eisessiglösung des Dimethylanilins ein, so entsteht ein Dinitroderivat dieses Körpers. Das Verhältniss 1 Thl. Dimethylanilin auf 6—7 Thle. Eisessig dürfte das beste sein. Auch bei guter Kühlung ist die Reaction sehr energisch und nicht einheitlich. Mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol führte zu gelben Nadeln, welche um 77° schmolzen und beim stärkeren Erhitzen verpufften. Die Analyse ergab das Vorliegen von Dinitrodimethylanilin.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	45.30	45.49
Wasserstoff	4.51	4.26.

Schraube gewann aus seinem Nitrodimethylanilin durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Dinitroverbindung, welche in grossen, gelben Nadeln krystallisirte und bei 78.5° schmolz.

Monobromdimethylanilin $C_6H_4BrN(CH_3)_2$.

Da unverdünntes Dimethylanilin mit Brom zu heftig reagirt, so setzte man letzteres in kleinen Portionen zu einer Eisessiglösung der

[1]) Diese Ber. VIII, S. 620.
[2]) Diese Ber. VII, S. 811.

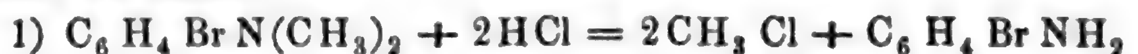
Base (Verhältniss 1:5). Dabei entsteht unter Erwärmung ein Monobromderivat. Weiterer Zusatz von Brom veranlasst ein Umschlag der grünlichen Färbung ins Braune und die Bildung höherer Bromprodukte. Durch Natronlauge präcipitirt aus der vorher verdünnten Lösung ein grauer krystallinischer Körper, welcher mit Wasserdämpfen zunächst in öligen Tröpfchen übergeht, die bald zu einer blendend weissen Masse erstarren, aus Weingeist schossen silberweisse, glänzende Blättchen an.

	Gefunden.	Berechnet.
Brom	39.73	40.00
-	40.22	—

Rascher wird das Monobromdimethylanilin rein erhalten, wenn man das Rohprodukt in Salzsäure löst und dann die Lösung durch Natronlauge fällt. Die Ausbeute an Monobrombase ist nahezu die berechnete.

Das Bromdimethylanilin löst sich sehr leicht in Alkohol, Benzol und Aether und ist ungemein krystallisationsfähig.

Schmelzpunkt für verschiedene Krystallisationen übereinstimmend 55°. Bei 247° (Bar. 722 Mm.) geht die Base unverändert über. Ihre Salze sind leicht löslich und sehr zerfliesslich. Aus ihrer Benzollösung wird sie durch trockenen Chlorwasserstoff als krystallinisches Chlorhydrat gefällt. Dieses verliert schon über Aetzkalk etwas Chlorwasserstoff, auch wird es nur von saurem Wasser durchaus klar gelöst. Deshalb gab auch die Chlorbestimmung einen etwas zu niedrigen Werth: Gef. Chlor 14.20, ber. für $C_6 H_4 Br N(CH_3)_2 HCl$ 15.01 pCt. Mit Platinchlorid liefert eine Lösung des Chlorhydrats das wenig lösliche, körnig krystallinische Doppelsalz $2(C_6 H_4 Br N(CH_3)_2 . HCl) . Pt Cl_4$. Gef. 24.07, ber. 24.29 pCt. Platin. Durch siedende Natronlauge verschiedener Concentrationen erlitt das Monobromdimethylanilin keine Veränderung, ebensowenig am Rückflusskühler durch concentrirte Salzsäure. Dagegen veranlasst die letztere bei 180—200° neben der Bildung von Methylchlorid auch diejenige eines Monobromanilins. Ganz untergeordnet scheint sich neben Dimethylamin auch etwas Bromphenol zu bilden.


1) $C_6 H_4 Br N(CH_3)_2 + 2HCl = 2CH_3 Cl + C_6 H_4 Br NH_2$

2) $C_6 H_4 Br N(CH_3)_2 + H_2O = N(CH_3)_2 H + C_6 H_4 BrOH.$

Das Bromanilin wurde mit Natronlauge abgeschieden, dann mit Wasserdämpfen destillirt; es erstarrte und schmolz bei genau 16° und ging bei constant 240° über. Dies sind die Eigenschaften der Metaverbindung, welche von Wurster und Grubenmann[1]) aus dem bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzol erhalten worden ist.

Beiläufig sei hier auf die Stellungsisomerie am Kern hingewiesen, welche veranlasst wird, wenn man nicht Acetanilid, sondern Dimethylanilin bromirt.

---

[1]) Diese Ber. VII, S. 416.

Es muss noch erwähnt werden, dass ebenfalls das Dimethylanilin durch Chlorwasserstoff wenigstens scheinbar direct in Anilin übergeht und dass eine Monomethylbase nach dem älteren von Hofmann beschriebenen Verfahren nicht isolirt werden kann. Auch beim Erhitzen des Chlorhydrats vom Dimethylanilin war derart neben intacter Substanz nur Methylchlorid und Anilin zu erhalten.

Monojoddimethylanilin $C_6H_4J.N(CH_3)_2$.

Von Jod wird das reine Dimethylanilin in der Kälte kaum afficirt, dagegen entsteht beim Erhitzen ein offenbar secundäres Produkt, welches sich in Alkohol schön violett löst. Vermischt man Lösungen von Jod und von Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff, so erfolgt schwache Erwärmung; beim Verdunsten schiessen weisse Blätter an, welche sich aus Alkohol krystallisiren lassen. Behufs weiterer Reinigung wurde die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Natronlauge gefällt und nun aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Jodprodukt hat grosse Aehnlichkeit mit dem Monobromdimethylanilin. Eine Jodbestimmung ergab 51.49 pCt. Jod ber. für Joddimethylanilin 51.42 pCt.

Die Jodbase schmilzt bei 79° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Säuren lösen sie leicht; ihr Chlorhydrat bildet mit Platinchlorid ein sehr schön krystallisirendes Doppelsalz $2(C_6H_4J(NCH_3)_2.HCl).PtCl_4$. Gef. 21.73, ber. 21.77 pCt. Platin. Durch Natronlauge von verschiedener Concentration liess sich Monojoddimethylanilin nicht spalten. Während das Monobromdimethylanilin sehr beständig ist und sogar unverändert destillirt, wird die Jodbasis schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr und mehr bläulich; wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes entsteht fast momentan unter lebhafter Reaction eine dunkle Masse, die sich in Alkohol prachtvoll violett löst. Die Lösung zeigt in Nuance und Intensität der Färbung grosse Aehnlichkeit mit dem Poirier'schen Methylviolett. Wird mit Gräbe angenommen, dass das eine der von Hofmann und Girard[1]) untersuchten methylirten Rosaniline als Tetramethylderivat aufzufassen sei, so ergiebt sich eine nahe Beziehung des Farbstoffes zum Jodmethylanilin wie folgende Gleichung zeigt:

$$3\,C_6H_4J.N(CH_3)_2 = C_{24}H_{27}N_3 + 3\,HJ.$$

Da beim Erhitzen wenig Jodwasserstoff entweicht, so muss der Hauptsache nach Trijodhydrat des tetramethylirten Rosanilins entstehen.

Weitere Untersuchungen über den hier erwähnten Farbstoff werden vorbehalten.

---

[1]) Diese Berichte II, S. 440.

192. Jul. Donath: Verhalten des Hydroxylamins gegen alkalische Kupferlösung.

(Mitgetheilt aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegten Abhandlung.)

(Eingegangen am 14. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die energischen Reductionswirkungen, welche Hydroxylaminlösungen auf Kupfer-, Silber-, Quecksilber und Goldsalze, besonders in alkalischen Lösungen, ausüben, wurden schon von W. Lossen [1]), dem Entdecker dieser merkwürdigen Substanz, beobachtet; jedoch wurde der hier stattfindende Process nicht näher studirt. Untersucht wurde von Lossen das Verhalten des salzsauren Hydroxylamins gegen Magnesia [2]), die nur in der Wärme einwirkt, unter Gas- und Ammoniakentwicklung; ferner gegen Kali- oder Natronlauge, von der das Hydroxylamin unter Stickstoff- und Ammoniakbildung zersetzt wird. Diese Zersetzung erfolgt aber nicht genau nach der Gleichung:

$$3\,NH_3O = N_2 + NH_3 + 3\,H_2O,$$

da Lossen im erhaltenen Ammoniak mehr als $\frac{1}{3}$ des Gesammtstickstoffs fand. Das entwickelte Gas war kein reiner Stickstoff, denn ein merklicher Theil desselben wurde, nachdem es durch Schwefelsäure von Ammoniak befreit worden war, von Wasser absorbirt. Stickoxyd war nicht zugegen, somit folgert er auf eine geringe Beimengung von Stickoxydul, dessen gleichzeitige Bildung durch die Gleichung:

$$4\,NH_3O = N_2O + 2\,NH_3 + 3\,H_2O$$

veranschaulicht wird.

Selbstverständlich giebt weder diese, noch obige Gleichung einen Aufschluss über die reducirende Wirkung des Hydroxylamins. Bei alkalischer Kupferlösung entsteht bekanntlich schon in der Kälte ein reichlicher Niederschlag von Kupferoxydul, während gleichzeitig Gas entwickelt wird. Ich theile nun im Folgenden die Resultate mit, welche ich beim Studium dieses Processes erhalten habe.

Das Material stellte ich nach der mir am einfachsten erscheinenden Methode von Maumené [3]) dar, welcher die Nitrate der Alkalien, insbesondere salpetersaures Ammon, mittelst Zinn und Salzsäure reducirt. Trotz genauem Einhalten von Maumené's Vorschrift war aber die Ausbeute an Hydroxylaminsalz aus salpetersaurem Ammon eine sehr geringfügige. Ein befriedigendes Resultat wurde erzielt, als dem salspetersauren Ammon Natronsalpeter substituirt wurde. Statt des Salmiaks, dessen bedeutende Mengen im ersteren Fall die Reindarstellung so erschwert haben, hatte sich nun zumeist Chlornatrium ab-

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. 96, 462.
[2]) Chem. Centr. f. 1869 p. 353.
[3]) Chem. Centr. f. 1870 p. 199.

geschieden, von dem die das salzsaure Hydroxylamin enthaltende Mutterlauge abgegossen wurde. Die Reinigung desselben erfolgte nun leicht in der von Lossen angegebenen Weise.

Bildung von Ammoniak.

Bei der Zersetzung des salzsauren Hydroxylamins durch Fehling'sche Kupferlösung zeigte sich zunächst, im Gegensatz zu der durch Kalilauge, dass nur Spuren von Ammoniak auftreten.

Es gaben 69.5 Theile = 1 Mol. NH_4OCl 0.41 Theile = $\frac{1}{41}$ Mol. NH_3 (Mittel aus zwei sehr nahe übereinstimmenden Versuchen).

Die Bildung von Ammoniak, dessen Gegenwart übrigens auch qualitativ festgestellt wurde, ist daher von untergeordneter Bedeutung.

Analyse des Gases.

Das Gas wurde mittelst folgenden Apparates gewonnen: In das etwa 300 Cc. fassende, mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen versehene Kölbchen wurde ein Ueberschuss der Fehling'schen Kupferlösung gebracht. Der Zweck war, das Hydroxylaminsalz in die Kupferlösung zu bringen, um demselben stets einen Ueberschuss des Oxydationsmittels darzubieten und so eine etwaige Nebenwirkung des Alkalis zu vermeiden. Zu diesem Behuf wurde ein Glasstab in die eine Bohrung des Kautschukstopfens luftdicht eingepasst, der an seinem im Kolbeninnern befindlichen, halsförmig ausgezogenen Ende ein mit Platindraht befestigtes Glasröhrchen trug, worin sich das gewogene Hydroxylaminsalz befand. Durch die andere Bohrung ging die Entbindungsröhre. Nachdem die atmosphärische Luft durch ungefähr einhalbstündiges Kochen aus dem Apparat verdrängt war, wurde der Glasstab mit dem daran hängenden Eimerchen in die Kupferlösung hinabgeschoben, und das sich momentan entwickelnde Gas in dem mit Quecksilber gefüllten und vorher auf die Entbindungsröhre gestülpten, dichten Absorptionsrohr aufgefangen. Selbstverständlich verdichteten sich im Absorptionsrohre auch Wasserdämpfe. Hierbei wurde auch das Gesammtvolum des Gases, sowie das ausgeschiedene Kupferoxydul bestimmt.

Nach erfolgter Bestimmung des Gesammtvolums, welche weiter unten mitgetheilt wird, wurde beim Umfüllen des Gases ins Eudiometer das gleichzeitige Uebertreten von Wasser durch eine Vorrichtung [1]) vermieden, welche beim Ueberfüllen von Gasen aus Gefässen Anwendung findet, die wegen ihrer Grösse in der Quecksilberwanne nicht untergetaucht werden können.

Ich theile hier nur die aus den Messungen sich ergebenden Werthe mit, die drückende Quecksilbersäule wurde auf 0° C. reducirt:

[1]) Die nähere Beschreibung in Bunsen's Gasometrischen Methoden, p. 13.

Versuch I.

	Vol. bei 0° C. und 1 m. Druck
Angew. Gas	77.51
Nach Zulass. von H	145.88
Nach der Explosion	77.43
Nach neuerl. Zulass. von H . . .	89.17
Nach dem Durschlag. d. Funk. . .	89.20
Nach Zulass. von O	97.63
Nach der Explosion	79.97.

Wie aus dem Vorstehenden erhellt, wurde nach dem ersten Verpuffen des mit Wasserstoff gemengten Gases neuerdings Wasserstoff zugeführt und durch die Unveränderlichkeit des Volums nach dem Durchschlagen des elektrischen Funkens (Vol. 89.17 und 89.20) die vollständige Verbrennung des im Gas enthaltenen Sauerstoffs constatirt. Der überschüssig zugesetzte Wasserstoff wurde mit Sauerstoff zurückgemessen. Wir haben demnach:

Angewandtes Gas	77.51 Vol.
I Zugelass. Wasserstoff	68.37 -
I Verschwundenes Gasvol. (corr. nach dem bei der Verbrennung gebildeten Wasser)	68.40 -
II Verschw. Gasvol. (corr.)	17.65 -
Verschw. Sauerstoff	5.88 -
Rückständiger Sauerstoff	2.58 -
Rückständiger Stickstoff	77.41 -

Sind [1]) in 1 Vol. Gas z Vol. Sauerstoff und n Vol. Stickstoff enthalten und bezeichnet V das Anfangsvolum, C das bei der Verbrennung verschwundene Gasvolum und S das gefundene rückständige Stickstoffvolum, dann ist

$$z = \frac{C + S - V}{2\,V} = 0.44$$

und

$$n = \frac{S}{V} = 0.99.$$

Das Gas enthält also ½ Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Stickstoff.

Versuch II.

	Vol. bei 0° C. und 1 m. Druck
Angew. Gas	65.98
Nach Zulassung von H .	141.67
Nach der Explosion . .	84.39
Nach Zulassung von O .	109.64
Nach der Explosion . .	82.41.

[1]) Bunsen l. c. p. 49.

Wir haben demnach:

Angew. Gas	65.98 Vol.
Zugelass. H	75.69 -
I Verschwundenes Gasvol. (corr.)	57.24 -
II Verschw. Gasvol. (corr.)	27.21 -
Verschwund. Sauerstoff	9.07 -
Rückständiger Sauerstoff	16.18 -
Rückständ. N	66.23 -

Daraus:

$$z = 0.44 \text{ und } n = 1.00.$$

Im Mittel enthält also 1 Vol. Gas:

	Gefunden.	Berechnet.
Vol. O	0.44	0.50
Vol. N	0.995	1.00.

Das Gas ist demnach reines Stickoxydul.

Gesammtvolum des Gases.

Das im vorigen Versuch aus gewogenem Hydroxylaminsalz entwickelte Gas wurde durch Kochen möglichst vollständig ins Absorptionsrohr übergetrieben und das Gas über 4 Tage mit dem über der Quecksilbersäule angesammelten Wasser in Berührung gelassen. Das Absorptionsrohr wurde dann in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder gebracht, das Quecksilberniveau innen und aussen gleich gemacht und das Volum ohne sonstige Correctionen abgelesen. Nachträglich, beziehungsweise nach der Verwendung des Gases zur Analyse, wurde das absolute Volum der abgelesenen Theilstriche mittelst einer Bürette bestimmt:

Unabsorbirtes Gasvolum	35.3 Cc.
Vol. der absorbirenden Wassersäule	9.35 Cc.
Höhe dieser Wassersäule in Quecksilber ausgedrückt	5.443 Mm.
Barometerstand	733.2 Mm.
Lufttemperatur	t = 13.7° C.

Das unabsorbirte Gas beträgt demnach 31.67 Cc. (bei 0° C. und 0.76 m.).

Das absorbirte Gas berechnet sich nach der Formel:

$$g = \frac{\alpha h P}{760},$$

wo α den Absorptionscoëfficienten des Gases, h das Flüssigkeitsvolum und g des unter dem Druck P absorbirte Gasvolum bezeichnet.

Nach Bunsen's [1]) Interpolationsformel für Stickoxydul ist $\alpha = 1.30521 - 0.045362\,t + 0.0006843\,t^2$, folglich für $t = 13.7$ ist $\alpha = 0.8122$ und $g = 7.16$ Cc. absorbirtes Gas.

[1]) Bunsen l. c. p. 168.

Das aus 0.25025 Grm. NH_4OCl entwickelte Gesammtgas beträgt demnach 38.83 Cc. (bei Normalbarometerstand) = 0.04879 Grm. Stickstoff = 19.50 pCt. N (berechnet 20.15 pCt. N).

Es wird also sämmtlicher Stickstoff des Hydroxylamins gasförmig.

Bestimmung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls.

Das im Kölbchen ausgeschiedene Kupferoxydul wurde abfiltrirt [1]), auf dem Filter in Salpetersäure gelöst und dann als Kupferoxyd gefällt:

1) 0.269 Grm. NH_4OCl lieferten 0.63884 Grm. CuO, oder 69.5 Thle. = 1 Mol. NH_4OCl 165.05 Thle. CuO, die 16.6 Thle. disponiblen Sauerstoff repräsentiren.

2) 0.2785 Grm. NH_4OCl lieferten 0.60734 Grm. CuO, oder 1 Mol. NH_4OCl 151.56 Thle. CuO, entsprechend 15.3 Thln. disponiblem Sauerstoff.

Es nimmt demnach 1 Mol. NH_3O im Mittel 15.95 Thle. = 1 At. Sauerstoff auf.

Die Oxydation des Hydroxylamins erfolgt also streng nach der Gleichung:

$$2\,NH_3O + O_2 = N_2O + 3\,OH_2.$$

Die vom Cu_2O abfiltrirte Lösung wurde noch mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Im Destillat fand sich keine Spur von salpetriger oder Salpetersäure.

Auch die Prüfung des Gases auf Stickoxyd mittelst conc. Eisenvitriollösung ergab ein negatives Resultat. Ich bemerke dies ausdrücklich, weil Lossen [2]) und Maumené [3]) beim Zerreiben von trocknem salzsauren Hydroxylamin mit Kupferoxyd Stickoxyd auftreten sahen. Nach denselben Autoren [4]) entwickelt auch salpetersaures Hydroxylamin beim Erhitzen viel Stickoxyd.

Derselbe Process wie bei der Kupferlösung wird wahrscheinlich auch bei der Reduction der Quecksilber-, Silber- und Goldsalze, der Chrom-, Uebermangan- und Jodsäure durch Hydroxylamin vor sich gehen.

Seine reducirende Wirkung behält bekanntlich das Hydroxylamin nicht nur im Aethyl- und Methylhydroxylamin, welche Lossen und Zanni [5]) durch Einwirkung von Salzsäure auf Aethylbenzhydroxam-

[1]) Das feine Kupferoxydul geht leicht durch's Filter, wenn es mit destillirtem Wasser gewaschen wird. Man beugt diesem vor, wenn man mit einer mässig starken Glaubersalzlösung wäscht. Zuerst angewandtes essigsaures Natron fand ich unbrauchbar, weil es Kupferoxydul merklich löst.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 96, 462.

[3]) Chem. Centr. f. 1870 p. 199.

[4]) Lossen Jahresber. f. 1865 p. 157, Maumené l. c.

[5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 182, 220.

saures Aethyl und Methyl erhalten haben, sondern auch in dem von Dresler und Stein [1]) aus salpetersaurem Hydroxylamin und cyansaurem Kalium dargestellten Hydroxylharnstoff.

Entwickelung von Stickoxydul beobachtete auch V. Meyer [2]) beim Mischen einer Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin mit salpetrigsaurem Natron. Unter starker Erwärmung und lebhaftem Aufschäumen entweicht ein farb-, geruchloses, an der Luft unveränderliches Gas, das einen glimmenden Spahn entflammt und durch seine vollständige Auflösung beim Stehen über Wasser als Stickoxydul erkannt wurde. Er drückt dies durch die Gleichung aus:

$$NH_3O + NO_2H = N_2O + 2H_2O.$$

Hier betheiligt sich also an der Stickoxydulbildung auch der Stickstoff der salpetrigen Säure.

Wenn aus diesem vollständigen Austritt des Stickstoffs als Stickoxydul — welches Oxydationsprodukt, so viel mir bekannt, bei Aminbasen noch nicht beobachtet worden ist — ein Schluss auf die Constitution des Hydroxylamins gezogen werden darf, dann scheint es mir unwahrscheinlich, dass dasselbe die Hydroxlgruppe enthält. Lossen [3]) zieht in einer Anmerkung diese seine ursprüngliche Annahme mit der Begründung zurück, dass im Hydroxylamin nicht zwei unter einander gleichartige Wasserstoffatome einem dritten, von jenen verschiedenartigen, gegenüberstehen, sondern dass bei Substitutionen alle 3 Wasserstoffatome des Hydroxylamins sich verschieden verhalten.

Fast gleichzeitig folgert Berthelot [4]) aus seinen thermochemischen Untersuchungen, dass das Hydroxylamin keine Hydroxylgruppe enthält; denn während die Oxydation der Kohlenwasserstoffe zu Alkoholen, d. h. die Umwandlung eines Wasserstoffatoms in die Hydroxylgruppe von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet ist, ergiebt die aus der Zersetzung des Hydroxylamins durch Kalilauge berechnete Oxydation des NH_3 zu NH_3O Wärmeabsorption. Er glaubt, dass das Hydroxylamin einen besondern Typus bildet und eher den Oxyden der Phosphine an die Seite gesetzt werden könne.

Letztere Annahme scheint mir auch die Synthese des Hydroxylamins von Ludwig und Hein [5]) mittelst Stickoxyd und nascirendem Wasserstoff besser zu erklären, insbesondere aber das von Preibisch [6]) studirte Verhalten des Nitrocarbols gegen rauchende Schwe-

---

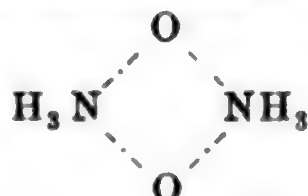
[1]) Chem. Centr. f. 1869 p. 353.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 175, 141.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 182, 220.
[4]) Diese Ber. IX, 1448.
[5]) Diese Ber. II, 671.
[6]) Journ. f. pr. Chem. 8, 316.

felsäure, wo also ohne Anwendung eines Reductionsmittels eine glatte Spaltung in Hydroxylaminsulfat und Kohlenoxyd erfolgt:

$$2\,(CH_3,\,NO_2) + SO_4H_2 = (NH_3O)_2\,H_2SO_4 + 2\,CO.$$

Ich glaube daher, dass der Sauerstoff im Hydroxylamin mit beiden Affinitäten an das Stickstoffatom gekettet ist.

Sollte die Formel des Hydroxylamins mit Rücksicht darauf, dass es sehr unvollständig zu verflüchtigen ist, eher verdoppelt werden, dann könnte man folgende Structurformel aufstellen: [1])



Polytechnicum Graz, Laborat. des Prof. Maly.

---

193. W. H. Doer: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. Klobukowski [2]) hat die von mir [3]) angewandte Methode zur Darstellung des Azonaphtalins wiederholt und ist im Wesentlichen zu denselben Resultaten gelangt. Abweichungen lassen sich nur insofern constatiren, als die Schwefelsäurelösung seines Produktes eine andere Farbe besitzt, und als seine Schmelzpunktsangabe um 5^0 von der meinigen differirt.

Ich habe nun eine Probe meines damaligen Produktes in concentrirter Schwefelsäure gelöst nnd finde, dass meine frühere Angabe, die Lösung sei roth, auf einem Irrthum beruht.

Ich finde, in Uebereinstimmung mit den Angaben des Hrn. Klobukowski, dass Azonaphtalin sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll violettblauer Farbe löst, welche beim Verdünnen

---

[1]) Nach Schluss der Abhandlung habe ich die wichtige Arbeit von W. Lossen (Ueber die Structurformel des Hydroxylamins, Ann. d. Chem. u. Pharm. 186, 1) zu Gesichte bekommen, worin durch die Existenz isomerer Trisubstitutionsprodukte des Hydroxylamins die verschiedene Function aller 3 Wasserstoffatome desselben thatsächlich bewiesen wird. Wenn V. Meyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 175, 127 Anm.) sagt: „Die Constitutionsformel des Hydroxylamins: $NH_2\,(OH)$ kann gegenüber der ebenfalls denkbaren Formel: $O \equiv NH_3$ als bewiesen angesehen werden. Denn abgesehen davon, dass letztere Formel die basischen Eigenschaften des Hydroxylamins weniger einfach erklärt, würde sie ausdrücken, dass die 3 Wasserstoffatome des Hydroxylamins gleichwerthig sind. Dies ist indessen nicht der Fall, wie Lossen gezeigt hat, indem er zwei isomere Benzoylanisylderivate darstellte, deren Existenz bei Annahme der Formel: $O \equiv NH_3$ unverständlich wäre" — so wird dieser Schluss hinfällig mit der Thatsache, dass es ebenso drei isomere Dibenzoylanisylhydroxylamine oder drei isomere Dianisylbenzoylhydroxylamine giebt.

[2]) Diese Berichte X, 570.

[3]) Ebendas. III, 291.

mit Wasser einer Fällung orangegelber Flocken Platz macht. Was die Schmelzpunktsdifferenz anbelangt, so habe ich gefunden, dass meine Substanz, mit einem neuen Geissler'schen Thermometer geprüft, bei 278° (uncorr.) schmilzt und lässt sich eine Differenz von 2° bei der hohen Temperatur wohl auf Thermometerunterschiede zurückführen.

Ich habe keinen Zweifel an der Identität meines Azonaphtalins und des von Hrn. Klobukowski dargestellten.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, im April 1877.

---

194. Hugo Schiff: Eine Harnstoffreaction.

(Eingegangen am 20. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

A. Baeyer's interessante Mittheilung über den Cumarsäuren analoge Furfurolderivate (diese Berichte X, S. 355) erinnern mich an eine Beobachtung, welche ich gelegentlich der Studien über Einwirkung von Aldehyden auf Harnstoff zu machen Gelegenheit hatte. Während nämlich die meisten Aldehyde leicht auf wässerige oder alkoholische Harnstofflösungen reagiren und Verbindungen erzeugen, welche ich s. Z. als „condensirte Harnstoffe" beschrieben habe (Annalen 151, S. 186), verhält sich Furfurol vollkommen indifferent. Letzteres wirkt dagegen in eigenthümlicher Weise auf Lösungen von Harnstoffnitrat; es entsteht alsbald eine tief violette Lösung, welche sich allmälig unter Abscheidung eines schwarzen Körpers entfärbt.

Die Färbung ist nicht etwa durch die Salpetersäure hervorgebracht. Wässerige Lösungen reinen, mit Wasser destillirten Furfurols werden durch verdünnte Mineralsäuren nicht gefärbt. Aber auch verdünnte Mineralsäuren bewirken Färbung, sobald das Furfurol sich zu verändern anfängt. Während aber für sich allein weder Säure noch Harnstoff auf reines Furfurol färbend reagiren, tritt eine ganz charakteristische Erscheinung ein, sobald beide Stoffe zusammen wirken. Versetzt man eine Lösung von Harnstoff in etwa 3 Theilen concentrirter Furfurollösung mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit, färbt sich allmälig prachtvoll purpurviolett und erstarrt alsbald zu einer festen, braunschwarzen Masse. In alkoholischen Lösungen tritt dieselbe Erscheinung ein.

Selbst im Dunkeln aufbewahrte wässerige Furfurollösungen erlangen nach wenigen Tagen die Eigenschaft, durch Mineralsäuren gefärbt zu werden. Wendet man Salzsäure vom spec. Gew. von etwa 1.10 an, so tritt aber auch in diesem Falle erst nach etwa 10 Minuten eine blassrothe Färbung ein, wenn man zu etwa 2 CC. Furfurollösung 4—6 Tropfen Säure fügt. Löst man in dieser Flüssigkeit einen kleinen Harnstoffkrystall, so tritt nach wenigen Minuten eine tiefviolette Färbung ein, welche sich nur langsam verändert, nuss-

farbig wird und schliesslich eine schwarze Substanz absetzt. Die Reaction ist sehr empfindlich, namentlich wenn man, in Betracht der Veränderlichkeit der Furfurollösung, stets unter denselben Verhältnissen einen Vergleichsversuch anstellt. Unter solchen Bedingungen erhielt ich die Reaction mit den sehr wenig löslichen Polyureïden der Aldehyde. Auch Urin giebt die violette Färbung, allerdings als Mischfarbe zwischen Orange und Violett, und zwar ersteres mehr bei durchfallendem, letzteres mehr bei auffallendem Licht.

Mit verschiedenen Amiden, wie Acetamid, Benzamid, Oxamid, Sulfoharnstoff, Mono- und Diphenylsulfocarbamid, Taurin, Glycochol, Kreatin, Cyanursäure, Harnsäure, Alloxan, Oxalursäure, Parabansäure, tritt die Färbung nicht ein, aber man erhält sie mit Allantoin, wenn auch etwas weniger rasch und weniger intensiv als mit Harnstoff.

Von der Ansicht ausgehend, das Harnstoff, als ein sehr löslicher Körper, die Wasserabscheidung und daher die Bildung von Condensationsprodukten begünstigen könne, habe ich der mit Salzsäure versetzten Furfurollösung verschiedene sehr lösliche Salze zugefügt, aber ohne dass die tiefviolette Färbung eingetreten wäre. Offenbar wirkt die Salzsäure derart, dass sie die Aldehydgruppe $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H}$ in die Gruppe $-C\begin{matrix} \cdot OH \\ \cdot Cl \\ \cdot H \end{matrix}$ umwandelt, welche, als wenig stabil, leicht auf die Amidgruppen des Harnstoffs einwirkt, Wasser abscheidet und Salzsäure zurückbildet, in ähnlicher Weise, wie ich früher andere durch geringe Salzsäuremengen bewirkte Aldehydcondensationen zu erklären versucht habe (diese Berichte III, S. 367). — Eine zu Gunsten einer solchen primären Reaction sprechende Erscheinung beobachtet man, wenn man relativ etwas mehr Salzsäure anwendet und die Reaction in folgender Form anstellt, in welcher sie zugleich einer sehr grossen Empfindlichkeit fähig ist. Uebergiesst man in einem Porzellanschälchen ein Harnstoffkryställchen von Stecknadelkopfgrösse mit einem Tropfen fast concentrirter wässeriger Furfurollösung und fügt sogleich einen Tropfen Salzsäure von etwa 1.10 zu, so beobachtet man eine sehr rasch von Gelb durch Grün, Blau in Violett übergehende Färbung, welche dann im Verlauf von wenigen Minuten sich in ein prachtvolles Purpurviolett umwandelt. Diese Farbenwandlung ist vollkommen verschieden von derjenigen, welche verändertes Furfurolwasser etwa ohne Harnstoffzusatz erzeugen würde. Die purpurviolette Färbung erreicht nach 8—10 Minuten eine solche Intensität, dass man die wenigen Tropfen Flüssigkeit mit der 50- bis 80fachen Menge Wassers versetzen kann und dann die Purpurfarbe doch noch deutlich hervortritt. Ein einziger Tropfen einer 1procent.

Harnstofflösung mit ½ CC. Furfurolwasser und 3 Tropfen Salzsäure versetzt, giebt in der That nach 5 Minuten noch eine intensive Färbung.

Die bei diesen Reactionen schliesslich sich abscheidende schwarze Substanz ist amorph, der Kohle ähnlich, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und zu weiterer Untersuchung wenig einladend. Die mit viel Wasser gewaschene und dann bei 110° getrocknete Substanz enthält noch Wasserstoff und Stickstoff. In Bezug auf Letzteren könnte man geneigt sein, den schwarzen Körper als ein Condensationsprodukt eines Furfurolureïds anzusprechen; es ist hierbei aber zu beachten, dass solche huminartige Körper die Eigenschaft haben, stickstoffhaltige Substanzen in grosser Menge auf sich niederzuschlagen und mit grosser Zähigkeit zurückzuhalten. Die Waschwasser enthalten noch eine ziemliche Menge Harnstoff und es ist mir viel wahrscheinlicher, dass ein unter Mitwirkung der Salzsäure sich bildendes Furfurolureïd, unter Rückbildung von Harnstoff, zur Entstehung von Furfurolcondensationen Veranlassung giebt.

Aus dem Vorstehenden ersieht man, dass Furfurol sich gegen Harnstoff und gegen Amide ganz anders verhält, als andere Aldehyde, mit welch letzteren ich ähnliche Erscheinungen nicht hervorrufen konnte. Die Verschiedenheit des Verhaltens scheint sich auch gegenüber basischen Aminen zu bethätigen. Während nach meinen früheren Untersuchungen Aldehyde sich mit Anilin und Toluidin in der Art umsetzen, dass sich Wasser abspaltet und die zweiwerthigen Aldehydreste an die Stelle des Wasserstoffs der NH_2-Gruppe treten:

$$C_6H_5 . NH_2 + C_nH_mO = H_2O + C_6H_5 . N = C_nH_m,$$

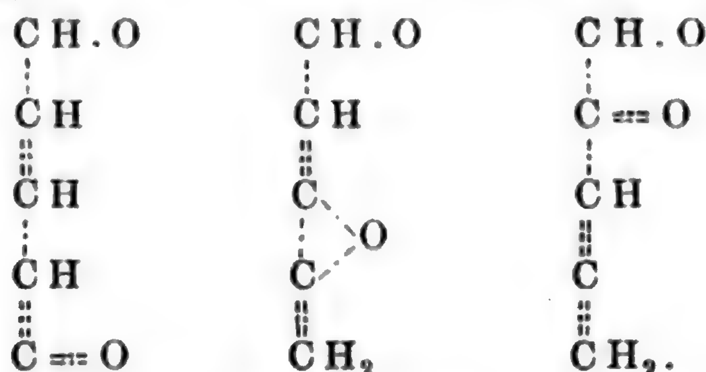
können sich nach den Untersuchungen von Stenhouse (Annalen 156, S. 199) zwei Moleküle Anilin oder Toluidin direkt und ohne Wasserabscheidung mit einem Molekül Furfurol zu basischen Körpern vereinigen. Diese ebenfalls nur unter Mitwirkung von Säuren entstehenden Verbindungen deuten auf das Vorhandensein eines zweiten doppelt gebundenen Sauerstoffatoms, so dass zwei Moleküle Anilin in die zwei Gruppen:

etwa in den Formen:

ohne Wasserelimination eintreten könnten.

Im sechsten Suppl.-Band S. 24 der Annalen habe ich vor nahezu zehn Jahren gewagt, Constitutionsformeln für die Verbindungen der Pyroschleimsauregruppe aufzustellen, wie dieselben später auch von

Limpricht (diese Berichte II, S. 211) in fast identischer Weise entwickelt wurden. Wir haben jene Verbindungen damals von einem Diacetylen HC --- CH / HC --- CH in derselben Weise abzuleiten versucht, wie man die Salicylverbindungen von dem Benzol abzuleiten pflegt. Diese Art der Ableitung präsentirt sich in einer sehr eleganten Form und es hat dieselbe etwas Verführerisches, weil das Furfurol sich in so mancher Hinsicht dem Salicylaldehyd so ähnlich zeigt. Dennoch glaube ich, dass wir heute, von der Schleimsäure und von Polyanhydriden der Glycose ausgehend, Formeln für das Furfurol entwickeln können, welche dasselbe ohne Schwierigkeit als offene Kette darstellen, so z. B.:



Diese und andere ähnliche Schemate erlauben recht wohl, auch den übrigen Gliedern der Pyroschleimsäuregruppe ihren bis jetzt bekannten Reactionen entsprechende Formeln anzuweisen. Eine Erklärung für die Aehnlichkeit des Furfurols mit den aromatischen Aldehyden wäre dann in der mehrfach und abwechselnd angenommenen doppelten Bindung der Kohlenstoffatome zu suchen.

Turin, Universitäts-Laboratorium.

---

195. D. Müller: Ein Beitrag zur Archibiosis des Herrn Charlton Bastian[1]).

Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Verfasser hat die Versuche des Hrn. Bastian mit aller Genauigkeit verschiedentlich wiederholt, aber keine Spur von Archibiosis in zuvor gekochtem, dann mit Kalilauge neutralisirten und bei 50° C. längere Zeit behandeltem Harne entdecken können.

Hat man die verschiedenen Retorten mit gleichen Mengen Harn bestellt, die Glasröhrchen mit der genau abgemessenen Kalilauge hinzugefügt, die Retorten ausgezogen und den Inhalt ca. 5 Minuten gekocht, dann zugeschmolzen und wieder abgekühlt, hierauf die Glasröhrchen mit dem Laugeninhalt zertrümmert und dann die Retorten

[1]) Diese Berichte IX, 1430.

in den Apparat gebracht, um sie constant bei 50° längere Zeit zu erwärmen, so bemerkt man bei aufmerksamer Beobachtung, dass in den verschiedenen Retorten eine kaum bemerkbare Bewegung beginnt, in der einen früher, als in der anderen, nach 12—24 Stunden und noch später. Es bilden sich kleine Punkte, die mit einer scharfen Loupe bei starker Beleuchtung sich als unendlich kleine Krystalle erkennen lassen, diese bilden sich nur sehr langsam weiter aus und fallen allmälig zu Boden. Die Flüssigkeit bleibt klar, eine fernere Erwärmung von mehreren Tagen bringt keine weitere Veränderung hervor, ebenso wenig tritt eine solche beim Erkalten ein. Die gleichmässige Erwärmung der Retorten bei 50° geschah continuirlich während 8 × 24 Stunden.

Die ungleiche Ausscheidung dieser kleinen Krystalle hat seinen Grund in dem ungleichen Ausfliessen der Laugenflüssigkeit der mehr oder weniger zertrümmerten Röhrchen. Die Krystalle sind phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Eine Retorte, gleich den übrigen behandelt, deren Röhrchen aber erst vier Wochen nach der Erwärmung und vollständig zertrümmert wurde, bot einen interessanten Anblick. Anfangs keine Veränderung, nach ca. 2 Minuten aber wurde die Flüssigkeit verdächtig, bald darauf wurde sie trübe und beweglich, ähnlich einer Flüssigkeit in der Bacterien-Entwickelung in lebhaftestem Gange ist. Nach wenigen Minuten begann die Flüssigkeit sich wieder zu klären, kleine Krystalle wurden mittelst der Loupe erkennbar. Alsbald war die Flüssigkeit vollkommen klar und die kleinen Krystalle abgelagert. Derselbe Prozess, der in den erwärmten Retorten so lange Zeit bedurfte, wurde hier in wenigen Minuten vollendet. Frischer, nicht zuvor lange erwärmter Urin, verhielt sich nicht so. Seit ca. 8 Wochen steht diese und die anderen Retorten unverändert.

Die Versuche, bei denen vor der Zertrümmerung der Laugeröhrchen mittelst Platinelektroden durch Elektrolyse Sauerstoff und Wasserstoff aus dem zuvor gekochten und wieder erkalteten Urin entwickelt wurde, ergaben dasselbe negative Resultat. Diese Versuche wiederholte ich auch in veränderter Weise, so nämlich, dass ich anstatt O durch Elektrolyse aus dem Harne zu entwickeln, gereinigte Luft durch denselben führte. Zu diesem Zwecke wurden jedesmal zwei Fläschchen mit je 30 CC. Harn bestellt, das eine Fläschchen wurde ausserdem mit einem Glasröhrchen versehen, welches die nöthige Menge Kalilauge enthielt. Diese Fläschchen wurden mit fest schliessenden, sehr guten Kautschukpfropfen versehen, in denen je zwei rechtwinklige Glasröhrchen vollkommen dicht angebracht waren. Das eine derselben ragte bis auf den Boden, das andere endete unterhalb des Propfens. So vorgerichtet wurde Urin mindestens fünf Minuten gekocht und dann die Röhrchen, welche in Spitzen

ausgezogen waren, zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde das Röhrchen mit der Lauge in dem einen Fläschchen zertrümmert, denn jedes Fläschchen mit den nöthigen Vorsichtmassregeln auf der einen Seite mit einem Cylinder-Apparat der concentrirte Schwefelsäure enthielt, und auf der andern Seite mit einem Kugelapparat, der Art, wie bei Stickstoffbestimmungen nach Varrentrapp und Will Verwendung finden, und der mit gekochtem Urin bestellt war, mittelst Gummiröhrchen in Verbindung gebracht, und die ausgezogene und zugeschmolzenen Röhrchen vorsichtig abgebrochen. So vorgerichtet kamen die Fläschchen in die Wärmevorrichtung, wo sie während 3 × 24 Stunden auf 50° erhalten wurden. Während dieser Zeit wurde ein Luftstrom langsam, aber continuirlich mittelst eines Aspirators durch den Apparat geleitet, der Art, dass nur Luft mit dem Urin in Berührung kam, die zuvor die Schwefelsäure passirt hatte. Das Resultat war ein negatives. Keine Spur von Bacterien. Ein anderer Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass die Schwefelsäure wegfiel und die Fläschchen auf beiden Seiten mit Kugelapparaten, die mit gekochtem Urin versehen waren, in Verbindung gebracht wurden. Jener Kugelapparat, durch welchen die Luft eingeführt wurde, war noch mit einem Propfen gereinigter Baumwolle versehen. Auch hier negatives Resultat, selbst der Urin in den Vorlagen blieb frei von Bacterien.

Um eine grössere Menge oben erwähnter Krystalle mir zu verschaffen, versah ich zwei Retorten von nicht ganz 450 CC. Inhalt, die eine derselben mit 250 CC., die andere mit 350 CC. Urin und fügte die entsprechende Menge Kalilauge in mehreren Röhrchen hinzu. Die Behandlung derselben war genau so, wie bei den oben erwähnten kleinen Retorten. Nachdem der Urin nach dem Kochen wieder abgekühlt war, wurden die Laugeröhrchen zertrümmert, dabei sprang die zugeschmolzene Spitze der einen Retorte ab, und Luft stürzte hinein. Da ich den Urin mit Lauge nicht kochen wollte, blies ich, die Luft in der Retorte lassend, die Spitze derselben wieder zu. Beide Retorten wurden nun während 3 × 24 Stunden einer Temperatur von 50° ausgesetzt. Der Inhalt derselben verhielt sich, trotzdem die eine luftleerer, die andere mit Luft gefüllt war, durchaus gleich, und genau so, wie der Inhalt der eben beschriebenen kleinen Retorten. Sie stehen bereits seit sechs Wochen unverändert. Dies Verhalten veranlasste mich weitere Versuche anzustellen.

Zwei Retorten wurden mit ungekochtem, zwei andere mit gekochtem Harn bestellt. Von diesen wurde je eine mit ungekochter Kalilauge beinahe vollständig neutralisirt, dann wurden alle vier Retorten, nur mit Fliesspapier bedeckt, einer Temperatur von 50° während 8 × 24 Stunden ausgesetzt. Keine sichtbare Reaction, der Gehalt aller vier Retorten blieb krystallhell. Sie wurden zugeschmolzen.

Acht Tage nachher begann jene Retorte, die nicht gekochten, aber neutralisirten Harn enthielt, sich zu trüben; ein Erwärmen bei 50° binnen 48 Stunden brachte keine Veränderung hervor. Nach längerem Stehen bildete sich Bodensalz. Die mikroskopische Untersuchung ergab Bacterien in Menge, einzelne, auch zusammengekettet, kleinere und grössere Fäden der verschiedensten Formen bildend. Die Retorte wurde wieder zugeschmolzen.

Hr. Bastian sagt, dass nur die ganz genaue Menge Lauge zur „beinahe vollständigen" Neutralisirung des Urins demselben zugefügt werden dürfe, und dass der geringste Ueberschuss davon die gewünschte Reaction verhindere. Ob es dem Hrn. Bastian immer gelungen sein mag, ganz genau so viel Lauge in die feinen Röhrchen zu bringen, als zur „beinahe vollständigen" Neutralisirung des betreffenden Urins nöthig war? Es erleidet nämlich der Säuregehalt des Urins durch das Kochen eine Aenderung. Da nun beim Kochen desselben der günstige Moment des Zuschmelzens bei der einen Retorte möglicherweise ½ Minute früher, bei der andern ½ Minute später sich bietet, so haben wir hier schon eine kleine Verschiedenheit des Säuregehaltes. Dazu kommt noch, dass der Urin beim Kochen oft stösst und schäumt, wodurch zuweilen kleine Mengen durch die ausgezogene Spitze der Retorte getrieben werden. Ist nun auch die genaue Menge Lauge zur Neutralisirung einer ganz bestimmten Menge Urin in den Röhrchen eingeschlossen, so bleibt es immer noch fraglich, ob der Punkt der „beinahe vollständigen" Neutralisirung in allen Retorten ganz genau erfolgt.

Dem Hrn. F. Pasteur gegenüber, der die Ansicht des Hrn. Bastian nicht theilt, hat derselbe geltend gemacht und besonderes Gewicht darauf gelegt, dass Hr. Pasteur nicht denselben Sättigungsgrad, auch nicht dieselbe Temperatur bei seinen Versuchen, wie er, angewandt habe. (Compt. Rend. 83, p. 488.)

Meine Versuche nun, die mit allen Vorsichtsmassregeln, die Hr. Bastian bei den seinigen angegeben hat, ausgeführt und verschiedentlich erweitert sind, haben mir die unumstössliche Gewissheit geliefert, dass in derartigen keimfreien Flüssigkeiten weder eine Spur von *generatio aequivoca*, wenn überhaupt davon die Rede sein kann, anzutreffen ist, noch die Temperatur von 50° sich für geeignet gezeigt hat, selbst in keimhaltigen Flüssigkeiten, Bacterien zu entwickeln.

Der oben erwähnten Schwierigkeiten wegen, habe ich noch eine andere organische Flüssigkeit, neutrale Fleischbrühe, zur Untersuchung verwendet. Ein Gewichtstheil Ochsenmuskelfleisch, möglichst fettfrei, wurde im zerkleinerten Zustande mit destillirtem Wasser zwei Stunden gekocht, so dass nahezu drei Gewichtstheile Flüssigkeit blieben. Diese wurde noch kochend durch ein dreifaches Filter gelassen und

vollkommen klar mittelst Pipette in die Versuchsretorten übergeführt. In je zwei dieser Retorten kamen Röhrchen mit neutralem weinsauren Kalium, ca. 4 pCt. einer gesättigten Lösung, die dritte blieb ohne Zusatz. Drei andere Retorten wurden in ähnlicher Weise bestellt. Diese Fleischbrühe war jedoch vom Tage zuvor und etwas sauer. Zwei dieser Retorten wurden mit Röhrchen versehen, welche zur „beinahe vollständigen" Neutralisirung nöthige Kalilauge enthielten. Nachdem der Inhalt der Retorten 5 Minuten gekocht, die Spitzen derselben zugeschmolzen und die Flüssigkeit erkaltet war, wurden in zwei Retorten die Röhrchen zertrümmert, und alle sechs Retorten während 3×24 Stunden der Temperatur von 50^0 ausgesetzt. Keine Spur von Bacterien. Es wurden nun die Röhrchen in den andern zwei Retorten zertrümmert und diese nochmals 48 Stunden der Temperatur von 50^0 ausgesetzt. Gleiches Resultat.

Zu allen oben beschriebenen Versuchen wurde Morgen-Urin verwendet, der in einer sorgfältig gereinigten Flasche mit gut eingeriebenem Stöpsel direct so aufgefangen wurde, dass die Flasche möglichst ganz gefüllt war. Der Urin wurde 24 Stunden in Ruhe gelassen, er war stets vollkommen klar und zeigte auf dem Boden nur eine ganz leicht getrübte Wolkenschicht. Der zur Verwendung kommende Urin wurde sorgfältig oben abgehoben.

Der grössere Theil der Retorten und Fläschchen mit Inhalt aus oben beschriebenen Untersuchungen ist noch vorhanden und steht Jedermann in meinem Laboratorium, Königin-Augustastr. 8, zur Ansicht bereit.

Berlin, 18. April 1877.

---

196. v. Gorup-Besanez: Glutaminsäure aus dem Safte der Wickenkeimlinge.

(Eingegangen am 23. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es kann nicht länger bezweifelt werden, dass wir Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, beziehungsweise die Amide der letztgenannten Säuren als die nächsten krystallisirbaren stickstoffhaltigen Spaltungsderivate der Eiweisskörper anzusehen haben. Wenn nun, wie ich nachgewiesen habe [1]) und wie es von Cossa bald darauf bestätigt wurde [2]), während des Keimprocesses der Wicken neben Asparagin Leucin constant auftritt, so durfte man hoffen, dass es gelingen werde, auch Tyrosin und Glutaminsäure im Safte der Wickenkeimlinge aufzufinden, welche letztere Säure von Scheibler [3]) bereits

[1]) Diese Berichte VII, 146. 569.
[2]) Ebendas. VII, 1357.
[3]) Ebendas. I, 296.

in der Rübenmelasse nachgewiesen war, denn während des Keimens der Wicken findet offenbar eine Spaltung der Eiweisskörper der Reservestoffe des Samens statt, die chemisch zusammenfällt mit jener während des thierischen Stoffwechsels, und jener ausserhalb des lebenden Organismus durch die bekannten chemischen Agentien. Versuche, die ich mit verschiedenen Wickenaussaaten anstellte, um der Glutaminsäure habhaft zu werden, hatten jedoch negative Erfolge. Nur einmal erhielt ich ein Kupfersalz, dessen Eigenschaften mit jenen des von Ritthausen[1]) in seiner ersten Mittheilung beschriebenen basischen Kupfersalzes übereinstimmten, und dessen Krystallwasser- und Kupfergehalt dem des Ritthausen'schen Salzes entsprach. Da aber die erhaltene Menge so gering war, dass weitere Versuche damit nicht angestellt werden konnten, es überdies jedenfalls eine anomale Zusammensetzung besass (Ritthausen kam in seinen späteren Mittheilungen auf dieses Salz nicht mehr zurück), so hielt ich durch diesen einen Versuch die Glutaminsäure nicht mit ausreichender Sicherheit nachgewiesen. Doch glaubte ich trotz der wenig ermuthigenden bisherigen Resultate die Hoffnung nicht fallen lassen zu sollen und war eben mit einem abermaligen Versuche beschäftigt, als die Mittheilung von E. Schulze und Barbieri über das Vorkommen eines Glutaminsäureamides in den Kürbiskeimlingen erschien[2]), welche mich auf den richtigen Weg zu leiten versprach, und dieses Versprechen auch hielt. Die Mutterlauge vom ausgeschiedenen Leucin einige Stunden mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, dann mit Bleizuckerlösung im Ueberschuss gefällt, gab ein Filtrat, welches auf ein geringes Volumen eingedampft und hierauf mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol versetzt wurde. Der nach 24 Stunden völlig abgeschiedene Niederschlag von Bleisalzen wurde abfiltrirt und nach dem Auswaschen in Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrate vom abgeschiedenen Schwefelblei wurde die noch vorhandene Salzsäure durch Silberoxyd entfernt und das Filtrat auf ein kleines Volumen concentrirt. Es schieden sich allmählig weisse Krystallkrusten ab, deren Lösung stark sauer reagirte und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen reducirte. Da ihre geringe Menge (aus 4 Pfd. frischer Wickenkeime) nicht erlaubte, an mehrfaches Umkrystallisiren der Säure zu denken, so wurde die wässrige Lösung der Säure mit Kupfercarbonat bis zur Neutralisation gekocht und kochend heiss filtrirt. Aus diesem tiefblauen Filtrate schieden sich alsbald die charakteristischen, glänzenden, hellblauen Nadelbüschel des glutaminsauren Kupfers aus, die der von Ritthausen gegebenen Beschreibung derselben vollkommen entsprachen. Die Krystalle enthielten Krystallwasser, welches sie erst beim Trocknen

[1]) Journ. f. pr. Chem. XCIX, 454.

[2]) Diese Berichte X, 199.

auf 140° C. verloren, wie dies auch Ritthausen vom glutaminsauren Kupfer angiebt. Es wurde der Wasser- und Kupfergehalt des Salzes bestimmt und den berechneten entsprechende Werthe gefunden, wie nachstehende Gegenüberstellung ergiebt:

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser	17.76 pC.	17.77 pCt.
Kupfer	25.37 -	25.02 -

entsprechend der Formel

$$C_5 H_7 Cu N O_4 . 2\frac{1}{2} H_2 O.$$

In einer zweiten Versuchsreihe erhielt ich aus einer Wickenaussaat ebenfalls wieder Glutaminsäure, mit deren weiterem Studium ich eben beschäftigt bin, und hoffe bald Ausführlicheres berichten zu können. An der Existenz eines sehr leicht löslichen Glutamins scheint nicht mehr gezweifelt werden zu dürfen.

Bisher ist es mir nicht gelungen, Tyrosin aus den Wickenkeimen zu erhalten, stets aber erhielt ich mit dem Rohleucin die für Spuren von Tyrosin so charakteristische Reaction von L. Meyer mit Quecksilbernitrat und salpetriger Säure. Ich zweifle nicht, dass man bei Verarbeitung grosser Mengen von Wickenkeimen Tyrosin erhalten würde.

Erlangen, den 20. April 1877.

---

197. A. C. Christomanos: Das specifische Gewicht des Jodtrichlorids. Eine neue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes zersetzlicher Körper.

(Eingegangen am 23. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Jodtrichlorid ist, wie ich schon früher[1]) bewiesen, selbst bei niedriger Temperatur sehr flüchtig. Leitet man über auf — 12° abgekühltes, in einem passenden Rohre befindliches Jodtrichlorid auch nur wenige Sekunden lang einen Strom von trockener Luft, so ist gleich darauf ein bedeutender Gewichtsverlust nachzuweisen. Nur als ich abgekühltes Chlorgas darüber leitete, zeigte sich das Gewicht des Jodtrichlorids, auch nach halbstündigem Durchleiten von Chlor, constant; nicht so aber wenn das Gas feucht ist und bei etwas erhöhter Temperatur, sei es auch der gewöhnlichen, einwirkt, da es erwiesen ist, dass sogar bei einem Ueberschuss von frei vorhandenem Chlor das Jodtrichlorid sich in höherer Temperatur dissociirt.[2]) Wie ich anfangs bei der Anstellung der nachstehende Versuche glaubte, ist auch das Kohlendioxyd, wenigstens bei sehr niedriger Temperatur, ohne

---

[1]) Siehe meinen Artikel: „Zur Kenntniss des Jodtrichlorids" in diesem Jahrgange, S. 434.

[2]) P. Melikoff in diesen Berichten, VIII., S. 493.

Einwirkung auf das Jodtrichlorid und kann über dasselbe geleitet werden, ohne die Verflüchtigung desselben zu begünstigen; wie ich aber später gesehen habe, gilt dies faktisch nur für eine sehr niedrige Temperatur. Nach zweistündigem Darüberleiten von Kohlensäuregas, dessen Temperatur durch Abkühlung der letzten mit conc. Schwefelsäure gefüllten Trockenflasche — 10° betrug, über 25.473 Gr. Jodtrichlorid, die ebenfalls sich in einem Gefässe mit einer Kältemischung von — 15° befanden, wog das Jodtrichlorid noch 25.467 Gr., während, als ich darauf die Kältemischungen entfernte und die Temperatur auf 15° gestiegen war, schon nach 2 Minuten der Verlust der obigen 25.467 Gr. 0.075 Gr. betrug, wobei aber nicht allein die Verflüchtigung Schuld war an diesem Verlust, sondern, wie ich vermuthe, auch eine chemische Einwirkung auf das Kohlendioxyd (Carbonyloxyd). Unter solchen Umständen ist an ein Wägen des festen Jodtrichlorids in einem offenen Gefässe, z. B. in einem Uhrgläschen, gar nicht zu denken. Wollte man also das specifische Gewicht desselben bestimmen, so könnte man vor Allem nicht einmal das absolute Gewicht einer Menge desselben feststellen; noch viel weniger aber gäbe es einen Anhaltspunkt, das Volumen desselben zu messen, indem es sich immerfort verflüchtigt und auch jede anwendbare Sperrflüssigkeit, wie z. B. Quecksilber oder Wasser, entweder angegriffen wird oder es auflöst.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Jodtrichlorids kann also weder irgend eine der gebräuchlichsten Methoden angewandt, noch auch dessen Volumen, selbst mittelst der genauesten Apparate, ermittelt werden. Aus den angegebenen Gründen kann weder Kopp's Volumenometer,[1]) noch Say's und Leslie's auf dem entgegengesetzten Principe beruhendes Stereometer, noch Regnault's[2]) Volumenometer, noch überhaupt eine auf ähnlicher Grundlage fussende Modification benutzt werden.

Die hier beschriebene Methode, auf welche ich nach vielen vergeblichen Versuchen kam, scheint mir nicht nur zum Zwecke der Bestimmung des specifischen Gewichtes des in Rede stehenden Körpers, sondern auch für manchen anderen flüchtigen, sich so leicht zersetzenden und dissociirenden festen wie flüssigen Körper anwendbar. Sie gab mir als Ausdruck des specifischen Gewichtes des Jodtrichlorids eine Zahl, von der ich, mich der vielen Fehler und Fehlerquellen erinnernd, sagen muss, dass sie nicht oder nahezu nicht die richtige sei, die aber dennoch die Brauchbarkeit der Methode bezeugt. Nach Beschaffung eines passenderen Apparates mit Glashähnen und bei sich wieder bietender Gelegenheit bin ich überzeugt, die richtige Zahl leicht ermitteln zu können.

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharmacie, Bd. 35, S. 17.
[2]) Poggendorf's Annalen, Bd. 66, S. 445.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass sich bei niedriger Temperatur das JCl_3 in einer Atmosphäre von Chlorgas, sowie in einer solchen von Kohlendioxyd unverändert erhalte, leitet man durch ein mit Glashähnen verschliessbares Glasgefäss Chlorgas und bestimmt das Gewicht des Gefässes mit dem Gase; man verjagt sodann das Chlor durch Kohlensäure und wägt wieder. Nun bringt man in das Gefäss reines Jodtrichlorid und wägt wieder, nachdem man wieder Chlor hindurchgeleitet hat. Die Zunahme des jetzigen Gewichtes ist gleich dem Gewichte des Jodtrichlorids weniger dem Gewichte der von ihm verdrängten, gleichvolumigen Chlorgaspartie. Es handelt sich also jetzt nur darum, das Gewicht dieser Chlorgaspartie zu bestimmen, um aus demselben direct das Volum des Jodtrichlorids und indirect auch das Gewicht desselben kennen zu lernen. Der Quotient aus beiden Zahlen giebt dann das gesuchte specifische Gewicht. — Man verdrängt also das Chlorgas über dem Jodtrichlorid in der Kälte durch Kohlendioxyd und wägt wieder. Aus dieser Zahl berechnet sich wieder das Gewicht des Jodtrichlorids weniger dem Gewichte der von ihm verdrängten, gleichvolumigen Kohlendioxydpartie. Diese Kohlendioxydpartie aber hat, als gleichvolumig mit jener Chlorgaspartie, in Folge des bekannten specifischen Gewichtes dieser beiden Gase eine bestimmte numerische Relation zu derselben; substituirt man dieselbe, so gelangt man mittelst der vier angeführten Wägungen zu dem Gewichte der Chlorpartie, mithin auch zu deren Volumen, d. i. auch zu dem Gewichte eines gleichen Volumens Wassers, sowie auch zu dem absoluten Gewichte des Jodtrichlorids, ohne dieses für sich gewogen oder gemessen zu haben.

Es bedeute: M das Gewicht des Glasgefässes, das nicht für sich gewogen wird, sondern höchstens zur Controle dienen könnte; so ist:

$M + Cl = b$ das Gewicht des Gefässes mit dem Chlorgase bei der Temperatur von t^0 und dem Luftdrucke B Millimeter Quecksilber;

$M + Cl + JCl_3 - cl = c$ wird dann das Gewicht des Gefässes mit dem Jodtrichlorid sein, nachdem wieder Chlorgas hinreichend durchgeleitet worden, wobei cl die verdrängte Chlorgaspartie bezeichnet:

Es ist folglich:

$$c = b + JCl_3 - cl$$

und daraus

$$JCl_3 = c - b + cl.$$

Nachdem das Gefäss mit Kohlenoxyd genau gefüllt worden, ist auch

$M + CO_2 = b_1$ das Bruttogewicht desselben bei t^0 u. B. Druck;

$M + CO_2 + JCl_3 - co_2 = c_1$ hingegen das Gewicht des Gefässes mit dem Kohlendioxyd und dem Jodtrichlorid, weniger dem Gewichte der verdrängten Kohlendioxydpartie co_2. Es ist also

$$c_1 = b_1 + JCl_3 - co_2$$

und
$$JCl_3 = c_1 - b_1 + co_2.$$

Nun aber wiegt ein Volum Chlorgas bei gleichem Druck und gleicher Temperatur 35.5 mal mehr als ein gleiches Volum Wasserstoffgas, während ein gleiches Volum Kohlendioxyd (also ein halbes Molekül $= \frac{44}{2}$) das 22fache vom Wasserstoffe wiegt. Da nun die beiden von einer und derselben Quantität Jodtrichlorid verdrängten Gasvolumina unter sich gleich gross sind, so ist das Gewicht des Volumens des verdrängten Kohlendioxyds $co_2 = \frac{22}{35.5}$ vom Gewichte des Volumens des verdrängten Chlorgases, mithin

$$co_2 = \frac{22}{35.5} \text{ cl}.$$

Die beiden oben ermittelten Werthe vom Gewichte des JCl_3 sind nun als Ausdrücke derselben Grösse unter einander gleich:

$$c - b + cl = c_1 - b_1 + co_2.$$

Substituirt man ferner den obigen Werth von co_2 in diese Gleichung, so erhält man

$$c - b + cl = c_1 - b_1 + \frac{22}{35.5} \text{ cl}$$

woraus folgt

$$cl = \frac{71}{27} (c_1 - b_1 - c + b).$$

Aus diesem Werthe für das Gewicht des durch das Jodtrichlorid verdrängten Chlorgases folgt direct das normale Volumen desselben, indem bekanntlich 1 Cc. Chlorgas bei 0° und 760 Mm. Druck = 0.0031808 Gr. wiegt.

$$V_0 = \frac{71}{27} \cdot \frac{c_1 - b_1 - c + b}{0.0031808} \text{ Cubikcentimeter.}$$

Es ist also das Volum von cl Grammen Chlorgas bei t^0 und B Mm. Druck

$$V_t = \frac{71}{27} \cdot \frac{c_1 - b_1 - c + b}{0.0031808} \cdot \frac{760}{B} (1 + 0.003665\, t^0) \text{ Cub.-Cent.}$$

Da aber diese Zahl zugleich das Volumen des Jodtrichlorids ausdrückt, also auch das des Wassers, welches dasselbe verdrängen würde, wenn es in Wasser eingetaucht werden könnte und da ferner jeder Cubikcentimeter Wasser von 4.1° 1 Gramm wiegt, so erhellt daraus, dass diese Zahl zugleich auch der Ausdruck ist für das Gewicht des mit dem JCl_3 gleich grossen Volumens Wasser.[1])

---

[1]) Ist das Gewicht des Volumens Wassers V_t bei 4.1° gleich V_t Gr., so ist es, wenn man das spec. Gew. bezogen auf Wasser von der Temperatur t^0 berechnen will $V_t \times d_t$, wo d die Dichtigkeit des Wassers vorstellt. So z. B. bei 0° $= V_t \times d_0 = V_t \times 0.9998918$ und bei 15° $= V_t \times 0.9992647$ Gr., ohne die Ausdehnung des JCl_3 selbst in Betracht zu ziehen.

Aus dem Gewichte cl ergiebt sich ferner leicht das gesuchte des Jodtrichlorids. Substituirt man den Werth von cl in die Gleichung

$$JCl_3 = c - b + cl = c - b + \frac{71}{27}(c_1 - b_1 - c + b),$$

so erhält man

$$JCl_3 = \frac{71(c_1 - b_1) - 44(c - b)}{27} \text{ in Grammen.}$$

Das specifische Gewicht endlich des Jodtrichlorids ist $= \frac{JCl_3}{V_t}$ oder, wenn man gerade eine Formel will:

$$= \left(1 + \frac{27(c - b)}{71(c_1 - b_1 - c + b)}\right) \cdot \frac{0.00000419\ B}{(1 + 0.003665\ t^0)}$$

Will man dann noch diese auf Wasser von 4.1° bezogene Zahl auf 0° oder die Versuchstemperatur beziehen,[1] so ist der Nenner des Correcturbruches ($1 + 0.003665\ t^0$) noch mit d_0 oder d_t zu multipliciren.

Bei der Ausführung des bezüglichen Versuches verfuhr ich nun folgendermaassen:

Der Apparat bestand aus einem zur Aufnahme des Jodtrichlorids, sowie zum Durchleiten der Gase geeigneten Apparat. Am besten wäre ein etwa elliptisches, dünnwandiges, geräumiges, mindestens 1000 Cc. fassendes und mit zwei an den entgegengesetzten Endpunkten der grossen Achse angebrachten Geissler'schen Glashähnen versehenes Glasgefäss. In Ermangelung dessen diente nach mehreren Versuchen mit Röhren kleineren Inhalts ein gewöhnlicher, fast 1½ Liter fassender Glaskolben, dessen Mündung durch einen doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen wurde. Die nach Innen gekehrte Oberfläche des Stopfens war mit geschmolzenem Paraffin gleichmässig überzogen und in beiden Durchbohrungen wurden durch Glashähne verschliessbare Glasröhren angebracht, wovon die eine bis auf den Boden reichte, die andere aber kaum unter dem Stopfen hervorragte. Leider aber resultirten auch mittelst dieses Apparates nur unbrauchbare Zahlen, weil so viele Fehlerquellen mitwirkten. Als solche sind zu nennen die Flüchtigkeit des Jodtrichlorids, der undichte Verschluss des Stopfens und der beiden Glashähne, die mangelhafte Verdrängung des einen Gases durch das andere, die Temperaturunterschiede, die Alteration des Stopfens.

Durch den gereinigten und vorher stark erwärmten Kolben wurde trockene, chemisch reine Luft durchgeleitet und, ohne Druck und Temperatur zu notiren, der Kolben gewogen. Das gefundene Gewicht b_0 war das des luftleeren Kolbens (M) und das der darin enthaltenen, kohlensäure- und wasserfreien Luft; mithin, da 1 Ccm. Luft (bei 0° und 760 Mm. Druck) 0.0012932 Gr. wiegt, war $b_0 = M + x \cdot 0.0012932$,

---

[1]) Cf. Anmerk. auf S. 785.

wobei x die unbekannte Anzahl der Cubikcentimeter Luft, d. i. den Voluminhalt des Apparates bis zu den Glashähnen andeutete.

Gleich darauf wurden die Glashähne geöffnet, den Apparat mit einem Chlorentwicklungsapparate verbunden und chemisch reines Chlorgas hinreichend lange durchgeleitet. Während dieser und der nachfolgenden Operationen hatte sich die Temperatur des Zimmers und der Luftdruck constant erhalten.

Das jetzige Gewicht b, das durch zwei constante Wägungen festgestellt worden, bestand aus dem Gewichte des leeren Kolbens plus dem der eingeschlossenen Cubikcentimeter Chlor, deren Anzahl x mit der Anzahl Cubikcentimeter Luft aus der vorhergehenden Wägung natürlich identisch sein musste. Demnach ist $b = M + x \,.\, 0.0031808$.

Aus den beiden Gleichungen

$$b_0 = M + x \,.\, 0.0012932$$

und

$$b = M + x \,.\, 0.0031808$$

ergiebt sich das Volum des Glaskolbens

$$x = \frac{b - b_0}{0.0018876} \text{ in Cubikcentimetern,}$$

und das Gewicht M des luftleeren Apparates:

$$M = \frac{31808\, b_0 - 12932\, b}{18876} \text{ in Grammen.}$$

Da nach dem oben Dargelegten bei der Bestimmung des spec. Gewichtes des Jodtrichlorids weder der Inhalt des Apparates noch dessen Gewicht bekannt zu sein braucht, hatte die Bestimmung derselben nur der Controle halber einen Werth, indem sich mittelst dieser Zahlen das zu findende Gewicht des Apparates nach dessen genauer Füllung mit Kohlensäure schon vorher durch Rechnung bestimmen lassen konnte.

Hierauf wurde unter Einhaltung der beschriebenen Vorsichtsmaassregeln eine Stunde lang reines und trockenes Kohlensäuregas durchgeleitet und wieder gewogen. Es war dies das Gewicht $b_1 = M + CO_2$.

Es wurde nun zur Füllung des Apparates mit JCl_3 geschritten. Dabei ergiebt sich, dass das Gasquantum, das der Kolben fassen muss, nicht zu klein genommen werden darf, damit durch das Jodtrichlorid der Raum der Gase nicht zu sehr verringert werde; ebenso darf auch das Volum des Jodtrichlorids nicht zu klein genommen werden. Zur Darstellung desselben wurde der in einem vorhergehenden Artikel[1]) besprochene Versuch benutzt. — Der Kautschukstopfen wurde gelüftet, die Kohlensäure durch reines Jodwasserstoffgas verdrängt und das Gasleitungsrohr des Chlorapparates allmälig von oben nach unten in den Kolben gesenkt und immer nur erst dann nach abwärts bis zum

[1]) Diese Ber., X, S. 486.

Boden hin fortgeschritten, als sich schon eine intensiv gelbe Schicht des Jodtrichlorids gebildet hatte, bis endlich sich die innere Wandung des Kolbens mit den dichten Krystallkrusten desselben bedeckt hatte. Um nun dieselben auf den Boden des Kolbens zu concentriren und den Hals frei zu machen, wurde, unter stetem Durchleiten von Chlor, der Boden in eine Kältemischung gebracht und die oberen Partien des Kolbens zugleich erwärmt. Der Kolben wurde sodann wieder verschlossen und eine Stunde lang Chlorgas hindurchgeleitet.

Drei hinreichend übereinstimmende Wägungen ergaben das oben erwähnte Gewicht $c = M + Cl + JCl_3 - cl$.

Darauf wurde der Kolben, sowie die mit conc. Schwefelsäure gefüllten Trockenflaschen des Kohlensäureapparates in Kältemischungen aus Eis, Kochsalz und Chlorcalcium, die -16^0 zeigten, gebracht und $\frac{1}{2}$ Stunde lang Kohlensäure durchgeleitet, nachdem ich vorher[1]) die Thatsache feststellte, dass der Verlust durch Verflüchtigung des JCl_3 im Kohlensäurestrome durch ein längeres Durchleiten auch bei dieser niedrigen Temperatur anfing, wägbar zu werden.

Da die Kohlensäure bei einer etwa 30^0 niedrigeren Temperatur durchgeleitet worden war, als die des Zimmers betrug, bei welcher auch die Gewichte b, b_1 und c ermittelt wurden, musste vor der Wägung der Apparat aus der Kältemischung genommen, gereinigt und geraume Zeit sich selbst überlassen werden, um die Ausgleichung der Temperatur sich vollziehen zu lassen. Von Zeit zu Zeit wurde ein Hahn geöffnet und die sich ausdehnende Kohlensäure aus dem mit einer mit demselben Gas gefüllten Trockenflasche verbundenen Kolben entweichen lassen; erst nach einer halben Stunde wurde dieser gewogen, der Hahn wieder gelüftet und wieder gewogen. So ergab sich (aber wegen der Mängel des Apparates leider nicht mit mathematischer Uebereinstimmung bei wiederholten Wägungen) das Gewicht

$$C_1 = M + CO_2 + JCl_3 - co_2.$$

Wie schon oben bemerkt worden, gaben mir bei 11 Versuchen nur drei, mittelst kleiner, ganz aus Glas bestehender Apparate, übereinstimmende Zahlen.

Luftdruck B	= 757.0 Mm.
Temperatur t^0	= 15^0 C.
$b = M + Cl$	= 27.800 Gr.
$b_1 = M + CO_2$	= 27.7588 Gr.
$c = M + Cl + JCl_3 - cl$	= 28.45236 Gr.
$c_1 = M + CO_2 + JCl_3 - co_2$	= 28.4114 Gr.

Diese Werthe in die Schlussformel (s. oben) für das specifische Gewicht des Jodtrichlorids substituirt geben folgende Resultate:

---

[1]) S. oben und diese Ber., X, S. 438.

spec. Gewicht des Jodtrichlorids = 3.1107

absol. Gewicht des Jodtrichlorids		= 0.65299 Gr.
Gewicht des verdrängten	cl	= 0.000631 Gr.
- - -	co_2	= 0.000391 Gr.
Volum - -	cl	= 0.2101 Cc. bei 15° u. 757 Mm.
- - -	co_2	= 0.21057 - - - - - - -
- - Jodtrichlorids		= 0.20991 - - - - - - -

Obwohl die Abweichungen in der vierten Decimalstelle beim Volumen nicht bedeutend zu sein scheinen, so ist doch die Differenz für das gesuchte spec. Gewicht so beträchtlich, dass ich vor Anstellung von Versuchen mit einem passenderen Apparate es nicht wage, die gefundene Zahl als das richtige spec. Gewicht zu bezeichnen.

Die angewandte Methode hingegen ist von Interesse. Mit Hilfe derselben behalte ich mir vor, die specifischen Gewichte auch anderer leicht zersetzlicher Körper, wie z. B. des Phosphorsäureanhydrids und des Phosphortrioxydes etc. zu bestimmen.

Athen, den 9. April 1877.

---

198. Alexander Müller: Ueber Nitrification als Fermentwirkung.

(Eingegangen am 23. April.)

Laut der Correspondenz aus Paris vom 14. März (Vergl. diese Berichte X, S. 492) haben die HHrn. Th. Schlösing und A. Müntz sinnreiche Versuche angestellt und der Pariser Akademie mitgetheilt, nach welchen sie „auf ein Ferment als Ursache der Nitrification schliessen“ und wurde „diese Hypothese fast zur Gewissheit erhoben“, da das antiseptisch wirkende Chloroform die Salpeterbildung in der Pariser Spüljauche aufhebt. Ich freue mich hierin eine Zustimmung zu meinen Ansichten zu finden, welche ich auf Grund zahlreicher Beobachtungen 1872 und 1873 in mehreren Veröffentlichungen ausgesprochen habe, z. B. in den officiellen Berichten über Reinigung und Entwässerung Berlins, Heft XII, S. 605 ff. und S. 616 (Verlag von August Hirschwald in Berlin); ferner in Nobbe's landwirthschaftlichen Versuchsstationen Bd. XVI „Die Städtereinigungs- und Wasserbeschaffungsfrage für Berlin“, S. 33 des Separatabzuges.

Es war damals die Nitrification von kaustischem Ammoniak wie von Ammonsalzen in verdünnten Lösungen, rein oder bei Gegenwart von organischer Substanz und Pflanzenasche, die Nitrification in stickstoffreichem Pflanzendecoct, in Brunnenwasser, in Spüljauche verfolgt worden, bei letzterer im ursprünglichen Zustand, wie auch nach Desinfection mit Eisenvitriol, mit schwefliger Säure, mit Carbolsäure, nach Abkochung, nach Zusatz von Alkalien im Dunkeln und Hellen u. s. w. 1869 hatte ich bereits als bemerkenswerth hervor-

gehoben, dass in der 1860 von mir aus frischen Fäces mittelst ungelöschten Kalkes bereiteten Poudrette — wahrscheinlich dem ersten Präparat dieser Art! — bei ganz allmählicher Austrocknung an der Luft während eines Zeitraumes von 7 Jahren Salpetersäure sich nicht gebildet hatte. Vgl. meine Abhandlung: „Die Ziele und Mittel einer gesundheitlichen und wirthschaftlichen Reinhaltung der Wohnungen" (G. Schönfeld's Buchhandlung in Dresden 1869), S. 66.

Meine Untersuchungen über die Nitrification durch Fermentwirkung sind dadurch unterbrochen worden, dass die Behörden von Berlin, nachdem der Beschluss der Canalisation gefasst worden war, eine Fortführung der wissenschaftlichen Bearbeitung der Berieslungsfrage nicht mehr für nöthig erachteten. Es gereicht mir zu um so grösserer Genugthuung, dass von anderer Seite die Aufhellung der vielen dunklen Punkte in der rationellen Behandlung der städtischen Spüljauche wieder in Angriff genommen worden ist.

---

199. E. Schunck u. H. Römer: Ueber Munjistin, ι-Purpurin und Purpuroxanthincarbonsäure.

(Eingegangen am 23. April.)

Als wir die Purporoxanthincarbonsäure beschrieben, fiel uns deren Aehnlichkeit mit dem von Stenhouse entdeckten Munjistin auf. Allein seine Angaben, dass diese Substanz im gewöhnlichen Krapp nicht vorkomme, und aus solchem stammt unsere Säure, ferner dass das Munjistin einen gelben Barytlack gäbe und hauptsächlich die Analysen (Stenhouse findet 64 pCt. C. und 3.8 pCt. H., während wir im Durchschnitt bei der Verbrennung der Purpuroxanthincarbonsäure 62.96 pCt. C. und 3.10 pCt. H fanden) liessen uns selbst die Vermuthung der Identität beider nicht aussprechen.

Seitdem war Hr. Stenhouse so freundlich, uns ein ausgezeichnet schönes Specimen des von ihm selbst dargestellten Munjistins zukommen zu lassen. Bei dem genauen Vergleich desselben mit der Purpuroxanthincarbonsäure haben wir die Identität beider constatiren können. Das Munjistin giebt alle die characteristischen Reactionen unserer Substanz, die Angabe betreffs des gelben Barytlacks muss auf einem Irrthum beruhen, der Lack ist von carmoisinrother Farbe. Der Schmelzpunkt ist nahezu der nämliche, jedoch nicht scharf. Doch angesichts der Abweichung in den Analysen hielten wir es für nöthig, dieselben an einem aus Munjeet gewonnenen Produkt von gleichen Eigenschaften wie die der Purpuroxanthincarbonsäure zu wiederholen. Wir behandelten das Munjeet auf ähnliche Weise, wie es Hr. Stenhouse gethan hat und erhielten so leicht eine ansehnliche Menge der

gewünschten Substanz, während uns früher nur 2 Grm. derselben zu Gebote standen.

Die Verbrennung führte zu fast genau denselben Zahlen, wie wir sie für die Purpuroxanthincarbonsäure gefunden hatten, nämlich:

C 63.18 pCt.
H 3.15 -

Die früher von uns angeführten drei Analysen ergaben im Durchschnitt:

	Versuch.	Theorie für $C_{15} H_8 O_6$
C	62.96	63.38
H	3.10	2.82.

Es gebührt also Hrn. Stenhouse das Verdienst, diesen Körper aufgefunden zu haben, wir haben nur seine Formel sowie seine Stellung zu den übrigen Krappfarbstoffen festgestellt.

Ganz anders liegt die Sache mit dem ε-Purpurin. Hr. Rosenstiehl macht in einem der letzten Hefte der Compt. rend. LXXXIV, pag. 559 bekannt, dass dasselbe identisch mit der Purpuroxanthincarbonsäure sei. Er erkennt unsere Formel $C_{15} H_8 O_6$ an, macht also sein ε-Purpurin plötzlich um 2½ pCt. C. ärmer, ohne dafür irgend welche Zahlen anzuführen. Auch mit der Differenz im Schmelzpunkt, beiläufig über 50° betragend (ε-Purpurin 180° Purpuroxanthincarbonsäure 231°) findet er sich stillschweigend ab.

Nun, um zwei Körper für identisch zu erklären, ist es doch wohl vor allen Dingen nöthig, dass sie, wenigstens annähernd, denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung haben, zwei Factoren, auf welche Hr. Rosenstiehl gar kein Gewicht zu legen scheint.

Doch noch mehr. Hr. Rosenstiehl ändert also die Formel seines ε-Purpurins von $C_{14} H_8 O_5$ in $C_{15} H_8 O_6$ um, leider jedoch vergisst er auch die Angaben über dessen synthetische Darstellung zu ändern. Auf Seite 829 des 83. Bandes der Compt rend. behauptet er, das ε-Purpurin bilde sich bei der Oxydation des Purpuroxanthins mittelst Kaliumpermanganats in der Kälte, und er hält diese Behauptung auch aufrecht, nachdem er dem ε-Purpurin die Formel $C_{15} H_8 O_6$ gegeben hat. (Siehe Compt. rend. LXXXIII, pag. 560.) Wie sich nun aus $C_{14} H_8 O_4$ also Purpuroxanthin, $C_{15} H_8 O_6$, die Purpuroxanthincarbonsäure, und zwar durch einfache Oxydation bilden soll, erscheint uns zum Mindesten ganz unverständlich, und noch dazu soll diese Reaction nach den eigenen Worten des Autors glatt vor sich gehen. „La réaction paraît nette et propre à produire de plus grandes quantités de ce corps". So in der ersten Abhandlung; in der zweiten wird die Ausbeute auf 1 pCt. herabgesetzt. Natürlich glaubt Hr. Rosenstiehl, oder vielmehr er behauptet, bei der Reduction von $C_{15} H_8 O_6$; $C_{14} H_8 O_4$ zu erhalten. Siehe Compt. rend. LXXXIII, pag. 829.

Eine andere eigenthümliche Quelle für das ε-Purpurin soll nach Hrn. Rosenstiehl das Pseudopurpurin sein, welchem er neuerdings die Formel $C_{15} H_8 O_7$ gegeben hat. Beim Kochen mit Wasser soll es sich spalten in $C_{15} H_8 O_6$ und $C_{14} H_8 O_5$ resp. Purpurinhydrat[1]).

Schliesslich noch ein Wort über die Krapporange von Runge. Auch diese erklärt Hr. Rosenstiehl nach seiner letzten Bekanntmachung für identisch mit dem ε-Purpurin resp. der Purpuroxanthincarbonsäure. Vor wenigen Monaten noch (Compt. rend. LXXXIII, p. 827) erklärte er, dass man bis jetzt nur widersprechende Angaben über diesen Körper habe, und ferner, wenn wir recht verstehen, dass es ein Gemisch von ε-Purpurin und Purpuroxanthin sei. Sei dem wie es will, gegen die neueste Lesart spricht die Angabe von Stenhouse[2]) und Stokes, nach welcher die besagte Orange nicht identisch mit dem Munjistin ist, also wie wir oben gezeigt haben, auch nicht identisch mit der Purpuroxanthincarbonsäure sein kann. Die ältere Lesart hat das für sich, dass die Krapporange und das ε-Purpurin eine Eigenschaft gemeinsam haben, nämlich ein Gemenge verschiedener Substanzen zu sein.

Um zusammenzufassen:

Das ε-Purpurin kann nicht mit irgend einem chemischen Individuum verglichen werden, da es ein Gemenge einer unbekannten Zahl von Körpern ist.

Manchester, April 1877.

---

200. Hermann W. Vogel: Ueber die Nachweisung von Kohlenoxydgas.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bekanntlich erfordern die bisherigen Methoden zur Nachweisung des Kohlenoxydgases (entweder durch Oxydation mittelst Chromsäure oder durch Absorption mittelst Kupferchlorür) wie alle gasanalytischen Bestimmungen bei kleinen Mengen des fraglichen Gases grosse Vorsicht und ziemlich complicirte Hülfsmittel und führen deshalb nicht immer zu einwandfreien Resultaten.

Nun ist ein Mittel zum leichten und sichern Nachweis des CO in hygienischer Beziehung von besonderer Wichtigkeit. Ich hielt es deshalb der Mühe für werth zu versuchen, in wie weit die längst bekannte Spectralreaction des mit CO geschwängerten Blutes zur Auffindung kleiner Mengen CO in Gasgemengen verwendbar sei.

---

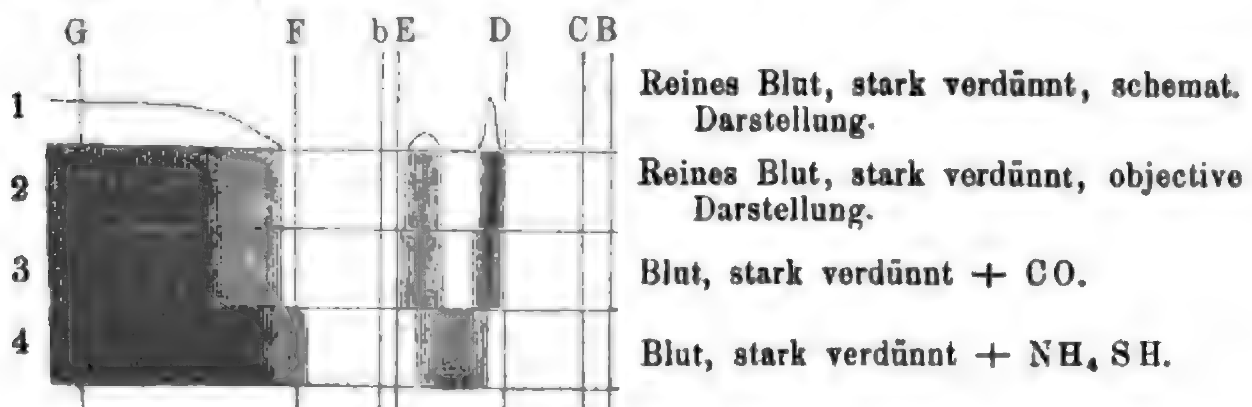
[1]) Dabei möchten wir erwähnen, dass wir das Pseudopurpurin, diesen bisher nur oberflächlich gekannten Körper, etwas näher untersuchen wollen. Da Hr. Rosenstiehl uns brieflich mittheilt, dass seine Untersuchungen über die rothen Krappfarbstoffe abgeschlossen sind. Ebenso möchten wir uns das Recht reserviren, das Alizarin und Purpurin und deren Isomere in Bezug auf ihre Carbonsäuren zu studiren, da wir zuerst die Existenz solcher Körper in dieser Reihe gezeigt haben.

[2]) Stenhouse, Lieb. Annal. 130, 331.

Man hat das Verhalten des Kohlenoxydhämoglobins schon lange benutzt, um Vergiftungen durch CO zu constatiren. Der ganz nahe liegende Gedanke aber, mittelst Blut CO in Zimmerluft u. s. w. nachzuweisen, scheint noch nicht eines praktischen Versuches für würdig erachtet worden zu sein.

Er ist auch nicht einwandfrei mit Rücksicht auf die Beobachtungen von Liman, welcher nachwies, dass Kohlenoxydhämoglobin durch langes Schütteln mit sehr viel Luft wieder in Sauerstoffhämoglobin übergeführt und dadurch die CO-Reaction vernichtet wird (Chem. Centralbl. 1876, 389). Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, ergaben jedoch, dass der Nachweis von kleinen Mengen CO mittelst Blut in atmosphärischer Luft trotz der Gegenwart von O sehr gut gelingt und dass dieses Verfahren an Sicherheit, Einfachheit und Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Will man die Luft irgend eines Zimmers auf CO untersuchen, so entleert man in dem Zimmer eine mit Wasser gefüllte Flasche von etwa 100 Cc. Inhalt und giesst 2—3 Cc. eines sehr stark mit Wasser verdünnten Blutes hinein, welches eben nur noch einen Stich ins Rothe, dabei aber die bekannten Absorptionsstreifen im Spectroskop bei Reagenzglasdicke (1.8—2 Ctm.) deutlich zeigt (s. Fig. 1 u. 2). Schüttelt man diese Lösung mit der Luft nur 1 Minute, so tritt bei CO-Gehalt die bekannte Wirkung desselben schon an der Farbenänderung des Blutes hervor. Dasselbe erscheint mehr rosa, die Absorptionsstreifen sind ein wenig blasser, verwaschener und ein wenig mehr nach links gerückt als bei reinem Blut (vgl. Fig. 2 und 3). Schon daran kann ein geübter Spectroskopist die Gegenwart des CO erkennen.



1 Reines Blut, stark verdünnt, schemat. Darstellung.

2 Reines Blut, stark verdünnt, objective Darstellung.

3 Blut, stark verdünnt + CO.

4 Blut, stark verdünnt + NH_4SH.

Weniger Geübte können sich aber sofort Gewissheit verschaffen durch Zusatz von 3—4 Tropfen starken Schwefelammoniums, welches in CO-freiem Blut bekanntlich die beiden Streifen (Fig. 1) verschwinden macht und dafür einen breiten verwaschenen Schatten erzeugt (Fig. 4)[1]), während die Streifen des mit CO geschwängerten Blutes durch NH_4SH bekanntlich ungeändert bleiben.

[1]) Mit Rücksicht darauf, dass vielen Chemikern die bereits publicirten Blutspectren von Stockes u. s. w. nicht zur Disposition stehen, gebe ich hier die möglichst treue Darstellung derselben, wie sie im Taschenspectroskop (welches ich stets

Um die Empfindlichkeit dieser Reaction zu prüfen, stellte ich ein Gemenge von CO und CO_2 in bekannter Weise mit Oxalsäure und Schwefelsäure dar und benutzte es, ohne die Kohlensäure abzuscheiden, mit Rücksicht darauf, dass Kohlensäure in allen Fällen gegenwärtig ist, wenn es sich um den Nachweis von Kohlenoxydgas in Zimmerluft handelt. 1 Cc. dieses Gasgemenges wurde in einem graduirten Cylinder mit 60 Cc. atmosphärischer Luft verdünnt und mit ca. 2 Cc. des oben erwähnten sehr verdünnten Blutes 2 Minuten geschüttelt. Es gab alsdann die oben beschriebene CO-Reaction in ganz ausgezeichneter Weise, so dass selbst für den Ungeübten eine Täuschung nicht leicht möglich war. Demnach sind 0.8 Volumprocent CO in atmosphärischer Luft mit der grössten Leichtigkeit wahrnehmbar.

Bei einem Gehalt von 0.4 Volumprocent CO in atmosphärischer Luft verrieth sich für den Geübten der CO-Gehalt durch Schütteln von 60 Cc. der Luft mit sehr verdünntem Blut ebenfalls. Ganz unzweideutig trat aber die Reaction hervor beim Schütteln einer grossen Menge Luft (500 Cc.) mit ca. 3 Cc. verdünnten Blutes, so dass man 0.4 Volumprocente des gefährlichen Gases ganz sicher mittelst Blut nachweisen kann.

Das zu der Reaction nöthige Blut [1]) (ein kleines Tröpfchen genügt) kann der Experimentator in Ermangelung von Thierblut seinem eigenen Körper entnehmen. Schwefelammonium findet sich in jedem Laboratorium, ein Taschenspectroskop nebst Reagensglas genügt zur Beobachtung, somit dürfte es kaum ein einfacheres Mittel geben zum Nachweis von CO als das genannte.

Macht man bei Ausführung der Versuche Parallelversuche mit reinem CO-freiem Blut in angegebener Verdünnung, so ist man vor jeglicher Täuschung sicher. Ist der Gehalt an CO in irgend einem Gase grösser als 1 pCt., so beobachtet man die Reactionen auch bei stärker gefärbtem Blut. Ist die Menge des CO nicht genügend, alles gegenwärtige Hämoglobin in CO-Hämoglobin umzuwandeln, so erhält man die Reactionen des CO-Hämoglobins und Oxyhämoglobins neben einander. Eben deshalb empfiehlt es sich, zuerst sehr verdünntes Blut wie oben angegeben zu verwenden. In wie weit man aus der nach Vierordt's Methode bestimmbaren Absorptionsänderung einer gegebenen Blutmenge durch Schütteln mit einer gegebenen Menge CO-haltiger Luft das CO quantitativ bestimmen kann, müssen weitere Versuche lehren.

---

bei diesen Versuchen benutze) erscheinen. Weitere Details enthält meine demnächst bei C. Beck in Nördlingen erscheinendes Handbuch der praktischen Spectralanalyse.

[1]) Ich habe acht Tage altes mit Salicylsäure conservirtes Blut mit gutem Erfolge benutzt.

Sicherlich lässt sich die Empfindlichkeit der Reaction noch weiter treiben, wenn der Sauerstoff entfernt wird, der nach Limann's Versuchen zu urtheilen die Empfindlichkeit der Reaction in etwas beeinträchtigen mag.

Im Tabaksrauch und im Leuchtgas war CO mit Hülfe derselben mit leichter Mühe nachzuweisen.

Berlin, im April 1877.

---

201. E. Nölting und J. Boas Boasson: Ueber Monomethylanilin.

(Eingegangen am 16. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Kern [1]) giebt an, er habe weder aus Methylalkohol und salzsaurem Anilin, noch aus Jodmethyl und Anilin Monomethylanilin erhalten können; auch Hepp [2]) konnte nach letzterer Methode das Monomethylanilin nicht darstellen. Diese Thatsachen sind überraschend und stehen mit früheren Beobachtungen von Hofmann [3]), Girard und de Laire [4]) und Anderen nicht in Einklang. Wir haben deshalb die bezüglichen Versuche wieder aufgenommen und konnten in der That die Bildung reichlicher Mengen von Monomethylanilin in den beiden oben erwähnten Reactionen nachweisen.

Um das secundäre Amin aus dem Reactionsproduct, das gleichzeitig unverändertes Anilin und Dimethylanilin enthält, abzuscheiden, bedienten wir uns mit Vortheil der salpetrigen Säure, resp. des salpetrigsauren Natrons, das wir auf eine nicht zu concentrirte saure und gut abgekühlte Lösung der Basen einwirken liessen [5]). Anilin wird dadurch in Diazobenzolchlorid, Dimethylanilin in salzsaures Nitrosodimethylanilin übergeführt, die in Lösung bleiben, während das sich gleichzeitig bildende Methylphenylnitrosamin als gelbes Oel abgeschieden wird und der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. Durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure) erhält man aus dem Nitrosamin leicht und mit quantitativer Ausbeute das Monomethylanilin. Dasselbe löste sich absolut klar in Schwefelsäure, ging fast vollständig bei 190—192° über, gab mit Chloracetyl das von Hofmann und Hepp beschriebene Acetylderivat und in saurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron das Nitrosamin. Das Platindoppelsalz aus der salzsauren Lösung mit $PtCl_4$ herausgefällt, ergab ohne weitere Reinigung bei der Analyse die richtigen Zahlen.

---

[1]) Diese Berichte VIII, S. 771 und X, S. 195.
[2]) Diese Berichte X, S. 327.
[3]) Diese Berichte V, S. 720 u. VII, S. 523; Liebig's Annalen LXXIV, S. 117.
[4]) Traité des matières colorantes.
[5]) Vergleiche Fischer, diese Berichte VIII, S. 1641.

	Gefunden		Berechnet.
	I.	II.	
Pt	31.44	31.21.	31.58.

Dass die Ausbeute an Monomethylanilin eine ziemlich bedeutende ist, beweisen folgende Zahlen:

1) 50 Gr. eines Basengemisches, erhalten durch Einwirkung von einem Molekül Jodmethyl auf ein Molekül Anilin, ergaben 21 Gr. trockenes Nitrosamin, entsprechend 16.5 Gr. Methylanilin.

2) 50 Gr. eines Basengemisches, erhalten durch Einwirkung von einem Molekül Jodmethyl auf zwei Moleküle Anilin und von den Krystallen des jodwasserstoffsauren Anilins mittelst Aether getrennt, ergaben 23.5 Gr. Nitrosamin, entsprechend 18.5 Gr. Methylanilin.

3) Das Einwirkungsprodukt von 25 Gr. Methylalkohol auf 100 Gr. salzsaures Anilin bei 235—240° ergab 41 Gr. Nitrosamin, entsprechend 32,3 Gr. Methylanilin.

Es unterliegt nach diesen Thatsachen keinem Zweifel, dass sich bei der Darstellung des Dimethylanilins im Grossen auch Monomethylanilin bilden kann. Wir haben auch wirklich in zwei Proben von technischem Dimethylanilin die Gegenwart einer kleinen Menge von Monomethylanilin durch die Nitrosaminbildung nachweisen können, und ebenso ergab ein technisches Diäthylanilin eine kleine Menge Aethylphenylnitrosamin.

Die Reaction ist sehr empfindlich. Wir stellten uns künstliche Gemische von absolut reinem Dimethylanilin und Monomethylanilin dar und fanden, dass ein Procent des letzteren sich noch mit Sicherheit nachweisen lässt. Man löst etwa 1 Gramm der Basen in überschüssiger, mässig verdünnter Salzsäure, setzt ein Paar Tropfen Natriumnitritlösung hinzu, schüttelt mit Aether, trocknet den ätherischen Auszug mit Chlorcalcium und verdunstet auf einem Uhrglase. Das Methylphenylnitrosamin bleibt in kleinen gelblichen Tröpfchen zurück und wird durch einen charakteristischen Geruch und die Liebermann'sche Reaction leicht erkannt. Reines Dimethylanilin giebt keinen Tropfen Oel, wohl aber eine Spur eines gelblichen krystallinischen Körpers, wahrscheinlich salzsaures Nitrosodimethylanilin, von dem eine ganz geringe Menge von dem Aether aufgenommen werden könnte. Mit dem Nitrosamin lässt sich dieser Körper übrigens nicht verwechseln.

Wahrscheinlich wird sich das Nitrosamin auch zur quantitativen Bestimmung vom Monomethylanilin im technischen Methylanilin eignen.

Lyon, Laboratorium der Herren Renard, Villet u. Bunaud.

202. F. Krafft: Ueber Oxychloration des Benzols.

(Eingegangen am 23. April.)

Die „Trichlorphenomalsäure", welche Carius [1]) durch Einwirkung von Kaliumchlorat und verdünnter Schwefelsäure auf Benzol erhielt und als eine mit der Aepfelsäure homologe Substanz auffasste, gehört mit ihren Reactionen noch immer zu den eigenthümlichen Erscheinungen der organischen Chemie, welchen man zwar die Existenz nicht ohne weiteres absprechen möchte, für die aber mehrfache Versuche, sie in das System einzufügen, an mangelnder Kenntniss gescheitert sind. Einige Chemiker fassten sämmtliche Körper, die Carius anfangs im Zusammenhang mit dem obigen beschrieb, als Oxyderivate des Benzols auf, andere [2]) gingen so weit, mit ausdrücklichem Hinweis auf die fraglichen Versuche zu behaupten, eine Oxydation des Benzols sei, obwohl vielfach angestrebt, noch nicht gelungen. Eine Revision der Carius'schen Angaben, die ich aus später zu erörternden Gründen unternommen habe, ist zwar noch nicht zum Abschluss gelangt, immerhin ist das erste Resultat derselben an und für sich von theoretischem Interesse und ermöglicht die Ausführung der noch erforderlichen Versuche mit einem sehr leicht zugänglichen Material, während die Darstellung grösserer Mengen des letzteren auf dem Wege, welchen Carius eingeschlagen hat, auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten stossen dürfte.

Zur Darstellung der Trichlorphenomalsäure benutzte ich völlig reines Benzol und verfuhr aufs sorgfältigste nach der gegebenen Vorschrift. Bei öfterer Wiederholung der Operation fand ich die Angaben über den Vorgang im allgemeinen bestätigt; auffallend waren mir nur dunkle, bald wieder verschwindende Durchgangsfarben, welche das Benzol mitunter schon nach dem Eintragen einer sehr geringen Menge Kaliumchlorat annahm. Die Reaction verläuft augenscheinlich grossentheils in der Richtung der Trichlorphenomalsäure, aber die Gegenwart syrupöser Substanzen veranlasst einen beträchtlichen Verlust des für sich in Wasser schwer löslichen Körpers, so dass das vorschriftsmässig gereinigte Produkt bestenfalls nicht über 3—4 pCt., oft jedoch viel weniger vom Gewichte des angewandten, übrigens theilweise verdunsteten Benzols betrug.

Was nun die physikalischen Eigenschaften der Trichlorphenomalsäure anbelangt, so habe ich hier in Uebereinstimmung mit Carius etwa Folgendes beobachtet. In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich, leicht dagegen in siedendem, unter welchem er meistens vor der Lösung zu einem farblosen Oele schmilzt. In der Hitze nicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140, 317; 142, 129 und a. a. O.
[2]) Carstanjen, Journ. f. pr. Chem. CVII (1869), S. 331.

völlig gesättigte Lösungen zeigen nach dem Erkalten fast stets Uebersättigung. Beim ruhigen Stehen scheidet die Flüssigkeit meist erst nach längerer Zeit Krystalle aus, verwandelt sich aber beim Bewegen oder Eintragen eines Krystallflitterchens schon früher in einen Brei von farblosen, glänzenden Blättchen oder Nädelchen. In Alkohol, Aether und Benzol löst sich die Substanz schon in der Kälte reichlich. Ein oder zweimal aus siedendem Wasser, mit dessen Dämpfen sie ziemlich flüchtig ist, umkrystallisirt, schmolz sie, wie Carius angiebt, bei 131—132°, eine scharfe Beobachtung mit der Loupe zeigte jedoch, dass bereits unterhalb dieser Temperatur ein theilweises Erweichen stattfand. Der Schmelzpunkt einer Probe liess sich denn auch durch öfteres Umkrystallisiren, allerdings nicht ohne weiteren, beträchtlichen Substanzverlust auf 133—134° bringen, wo er sich einzustellen schien. Bei noch höherer Temperatur verflüchtigte sich die Substanz ohne Veränderung, wenn vorsichtig erhitzt wurde. In einem engen Röhrchen, dessen Capillarität der Sublimation der überschmolzenen Masse entgegenwirkte, wenige Minuten auf etwa 200° erhitzt, zeigte sie eine braune Färbung und gleichzeitig gab sich der bekannte Geruch eines rohen Chloranilgemenges in intensivster Weise zu erkennen.

Ich habe das oben erwähnte bei 131—132° schmelzende Produkt analysirt, da dessen Eigenschaften so völlig mit den Angaben von Carius — die zuletzt erwähnte Zersetzung abgerechnet — übereinstimmten und es mir zunächst lediglich auf die Ermittelung der Natur des Körpers ankam. Die Chlorbestimmungen führte ich mit der exsiccatortrockenen Substanz aus; dabei halte ich es nicht für überflüssig, zu bemerken, dass Carius sein Präparat zur Analyse bei 100 resp. 120° trocknete und eine Veränderung desselben, also namentlich einen Krystallwasserverlust, nicht wahrgenommen haben will. Bei drei Chlorbestimmungen fand ich: 48.82 pCt., 48.67 pCt., 48.77 pCt. Chlor, Carius giebt an 40.15 pCt., 40.21 pCt., 40.07 pCt., beiläufig bemerkt den Chlorgehalt z. B. des Dichlorchinons, gefunden zu haben. Ich habe deshalb die Substanz noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt war nicht merklich gestiegen, der Chlorgehalt der beim Trocknen bei 100° sich nicht verändernden Substanz der gleiche wie vorher, nämlich 48.84 pCt., 48.76 pCt. Die Verbrennung ergab C 34.12 pCt., H 1.57 pCt. Wie man sieht, stimmen die Analysen sehr annähernd auf die Zusammensetzung des Trichlorhydrochinons $C_6 Cl_3 H_3 O_2$, welches 49.88 pCt. Cl, 33.80 pCt. C, 1.41 pCt. H enthält. (Die grosse Schwierigkeit, den Körper zu reinigen, findet eine vollkommene Analogie in den von Gräbe [1]) in ganz gleichem Sinne für das Tetrachlorhydrochinon gemachten Bemerkungen.) In der That ist auch die Beschreibung der Trichlorphenomalsäure durch Carius

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 11.

eine fast wörtliche Wiedergabe des vor längerer Zeit von Städeler und später von Gräbe über das Trichlorhydrochinon Mitgetheilten. Könnte danach an der Identität der beiden genannten Körper überhaupt noch ein Zweifel sein, so wird derselbe durch die folgenden Beobachtungen beseitigt.

Als eine kleine Menge der Trichlorphenomalsäure in heisser wässeriger Lösung mit wenig rauchender Salpetersäure oxydirt wurde, entwich Stickoxyd und es schieden sich zarte, gelbe Blättchen von den Eigenschaften des Trichlorchinons und dem Schmelzpunkte 165—166° aus. Es erinnerte diese Umwandlung an eine Angabe von Carius: „In der über der sauren Lösung der Trichlorphenomalsäuredarstellung befindlichen Schichte befindet sich noch eine in Wasser kaum lösliche chlorhaltige, in zarten, gelben Blättchen krystallisirende Verbindung. Ich bemerke hier nur, dass ich dieselbe wegen ihrer Aehnlichkeit mit Perchlorchinon für dieses halten würde, wenn nicht die Analyse constant einen Gehalt an Wasserstoff und viel weniger Chlor anzeigte." In der Erwartung eine zur Untersuchung des Körpers ausreichende Menge erhalten zu können, verarbeitete ich die bisher unberücksichtigt gebliebenen aufschwimmenden Benzolschichten. Das noch vorhandene überschüssige Benzol wurde auf dem Wasserbade in gelinder Wärme abgedunstet. Nach dem Erkalten hatte sich eine reichliche, goldgelbe Krystallisation abgeschieden, vermengt mit einem zähflüssigen Syrup. Auf Zusatz von wenig schwachem Weingeist löste sich der letztere, die Krystallisation blieb fast vollständig zurück. Dieselbe gab sich schon dem blossen Auge als ein Gemenge zu erkennen, welches theils aus Blättchen, theils aus kurzen, dicken Prismen bestand. Die Bestandtheile dieses Gemenges liessen sich ohne bedeutenden Verlust von einander trennen, indem sich die Blättchen leicht in kaltem Alkohol lösten, während die Prismen zurückblieben.

Zunächst wurden die Blättchen, welche aus wenig heissem Weingeist in beträchtlicher Grösse mit goldgelber Farbe und starkem Glanze anschossen, analysirt. Es fand sich 49.85 pCt. Chlor, während sich für Trichlorchinon $C_6Cl_3HO_2$ 50.25 pCt. berechnet. Der Körper schmolz bei 165—166°, sublimirte aber schon unterhalb dieser Temperatur ohne Veränderung. Verdünnte Kalilauge färbte ihn zuerst intensiv grün, löste ihn darauf mit rothbrauner Farbe auf und setzte schon nach kurzem Stehen die sehr charakteristischen Nadeln des chloranilsauren Kalis ab. Schweflige Säure in wässriger Lösung verwandelte ihn, besonders leicht beim Erwärmen, in Trichlorhydrochinon. Zum Ueberfluss habe ich noch Trichlorchinon und Trichlorhydrochinon nach den Angaben von Gräbe und von Stenhouse dargestellt; irgend welche Unterschiede von den oben beschriebenen Präparaten nach Carius waren bei einer möglichst allseitigen Vergleichung nicht wahrzunehmen.

Schliesslich wurden noch die in der Benzolschicht neben Trichlorchinon sich vorfindenden kurzen, dicken Prismen untersucht. Dieselben sind in kaltem Alkohol sehr schwer und auch in siedendem nicht leicht löslich, so dass sie sich ohne Mühe reinigen lassen. Nach der Analyse war der Körper Dichlorchinon; gefunden wurde C 40.59 pCt., H 1.24 pCt., Cl 40.10 pCt, und 39.95 pCt., während sich für die Formel $C_6 Cl_2 H_2 O_2$ C 40.74 pCt., H 1.14 pCt., Cl 40.01 pCt. berechnen. Der Schmelzpunkt dieses Dichlorchinons, welches mit demjenigen von Faust isomer zu sein scheint, unterscheidet sich nicht merklich von dem des Trichlorchinons und wurde bei Präparaten verschiedener Herkunft bei 164° gefunden. Beträchtlich ist dagegen der Unterschied des aus diesem Dichlorchinon bei der Reduction vermittelst schwefliger Säure entstehenden Dichlorhydrochinons vom Trichlorhydrochinon. Kocht man nämlich Dichlorchinon mit schwefliger Säure, so löst sich dasselbe bald unter violettschwarzer, dann blutrother Färbung, die namentlich bei einer anfangs unzureichenden Menge des reducirenden Agens deutlich wahrnehmbar ist, zu einer schliesslich farblosen Lösung. Diese setzt alsbald in kaltem Wasser schwer lösliche, glänzende, feine Nadeln ab. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 172° und eine Chlorbestimmung zeigte, dass völlig reines Dichlorhydrochinon $C_6 Cl_2 H_4 O_2$ vorlag; gefunden wurde 39.35 pCt. und 39.39 pCt. Chlor, während sich 39.56 pCt. berechnen.

Die directe Bildung eines phenolartigen Körpers, des Trichlorhydrochinons, aus Benzol vermittelst eines übrigens voraussichtlich in verschiedenen Phasen verlaufenden Oxydationsprocesses verdient unter mehreren Gesichtspunkten Beachtung. Zuerst ist im vorliegenden Fall der Nachweis geliefert, dass sich eine unmittelbare Phenolbildung aus aromatischen Kohlenwasserstoffen unter gewissen Bedingungen verwirklichen lässt, also namentlich da, wo der gleichzeitige oder wie nach einer früheren Beobachtung von mir [1]) wahrscheinlicher, vorherige Eintritt des elektronegativen Chlors die Zufuhr des Sauerstoffs erschwert. Sodann ist gleichzeitig festgestellt, dass der Bildung von Trichlorchinon, wie dies hypothetisch schon von mehreren Chemikern angenommen worden ist, diejenige des Trichlorhydrochinons vorhergeht, und es ist wohl keine zu gewagte Verallgemeinerung, wenn man annimmt, dass auch bei anderen Oxydationsprocessen der Bildung von Chinon resp. Ketonen und Aldehyden diejenige der zugehörigen Hydrokörper vorhergeht, welche letzteren jedoch unter den Reactionsbedingungen meistens nicht beständig sind und sich daher nur in Ausnahmefällen isoliren lassen.

Basel, Univ.-Laboratorium.

[1]) Diese Berichte VIII, 1044.

203. F. Krafft: Ueber Reactionsverhältnisse einiger Fettkörper bei durchgreifender Chlorirung.

(Dritte Mittheilung. Ueber Perchlormesol.)

(Eingegangen am 23. April.)

In einer früheren Notiz[1]) über diesen Gegenstand wurde mitgetheilt, dass das Hexyljodid leicht in Perchlorbenzol übergeführt werden kann, eine Thatsache, die nachträglich auch von anderer Seite bestätigt wurde. Das eigentliche Interesse derselben liegt in dem schlagenden Nachweis, den sie dafür liefert, dass die durchgreifende Einwirkung des Chlors auf Kohlenwasserstoffe nicht nur zu einer Spaltung des Kohlenstoffkerns führen kann, wie dies das Resultat der allerersten Mittheilung[2]) über Perchlorirung war, sondern dass dieselbe im Gegentheil, wenn man überschüssiges Chlor vermeidet, eine festere Bindung der Kohlenstoffatome zur Folge hat.

Zunächst möchte ich jetzt auf das ganz hervorragende Interesse hinweisen, welches der Umstand verdient, dass gerade die beständigsten Spaltungsprodukte bei der Perchlorirung, Körper wie Perchlormethan, Perchloraethylen resp. Perchloraethan, Perchlorbenzol mit der schon in meiner vorigen Notiz angeführten, seit lange bekannten Condensationsreihe des Perchlormethans zusammenfallen. Es ist dies, wie mir scheint, das wesentliche Ergebniss der bisher auf dem Gebiet der Perchlorirung gewonnenen Erfahrungen. Dabei bedarf es wohl kaum der weiteren Bemerkung, dass für Körperreihen, welche mit der eben angedeuteten im Sinne der Substitutionstheorie parallel laufen, also z. B. die Kohlenwasserstoffe oder Bromkohlenstoffe, im allgemeinen dieselbe Gesetzmässigkeit gilt. Thatsachen, die in der einen Gruppe bekannt sind, werden daher häufig zum besseren Verständniss sowie zur Prognose von solchen in einer anderen dienen können. So deutet beispielsweise das Verhalten des Diphenyls darauf hin, dass das Perchlordiphenyl in die obige Condensationsreihe gehört, mit welcher Annahme denn auch seine grosse Beständigkeit gegen Chlor in Uebereinstimmung steht. Selbstverständlich darf man nicht vergessen, dass hierbei Unterschiede manchmal eine mindestens eben so grosse Beachtung verdienen, als Analogieen.

Aus einer Anzahl von Versuchen, die ich auf dem von mir verabredungsgemäss übernommenen Felde ausgeführt habe, greife ich für diesmal besonders einen heraus, weil derselbe nach dem eben gesagten die Ausfüllung einer wesentlichen Lücke anbahnen und in Verbindung mit schon Bekanntem für die allgemeine Auffassung der Metamorphosen gechlorter Kohlenstoffverbindungen nicht ohne Werth sein dürfte.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1085.

[2]) Diese Berichte VIII, 1296.

Die erwähnte Umwandlung des Hexyljodids in Perchlorbenzol findet vorläufig ihren wahrscheinlichsten Ausdruck in der Endgleichung:

(I.) $$C_6 H_{13} J + 10 Cl_2 = C_6 Cl_6 + 13 ClH + ClJ,$$

die natürlich, wie alle derartigen Gleichungen, nur die Ingredientien der Reaction den Endprodukten gegenüber stellt, den Mechanismus des Vorganges selbst, der wie alle chemischen Processe auf eine Reihenfolge von Associations- und Dissociationsvorgängen zurückzuführen ist, unberührt lässt. Die inverse Reaction, die Ueberführung des Perchlorbenzols in Hexan ist bekanntlich Berthelot[1]) vor einigen Jahren gelungen. Es ist dadurch von vornherein wahrscheinlich, was im Gang befindliche Versuche noch festzustellen haben, dass der obige Process ohne intermediäre Spaltung stattfinde und dass man es im wesentlichen mit einer Abwechselung von Chloradditionen einerseits und Chlorwasserstoffsabpaltungen andererseits zu thun habe.

Schon letzthin habe ich die Wahrnehmung hervorgehoben, dass das Perchlorbenzol nie das ganz ausschliessliche Reactionsprodukt ist: „Unter den oft nur in geringer Menge entstandenen Nebenprodukten befand sich meistens Perchlormethan und wenig eines eigenthümlich riechenden, noch nicht näher untersuchten Körpers." Bei einer gelegentlichen Wiederholung der Darstellung von Perchlorbenzol, welche zu präparativen Zwecken mit einer etwas grösseren Menge Hexyljodid ausgeführt und bei welcher das jeweilige Erhitzen der Röhre zur Verhütung des Platzens auf eine kürzere Zeitdauer beschränkt wurde, war verhältnissmässig wenig Perchlorbenzol entstanden. Das in grösster Menge daneben gebildete Oel wurde nach der gewöhnlichen Reinigung der Destillation unterworfen. Zunächst ging Perchlormethan in reichlicher Menge und mit sehr constantem Siedepunkte über, Perchloraethan dagegen war in nachweisbaren Mengen nicht vorhanden, das Thermomether stieg vielmehr plötzlich und es destillirte fast der ganze Rest von 270—290° über. Dies letztere Produkt schied beim Stehen Krystalle aus, stark abgekühlt erstarrte es grösstentheils krystallinisch, schmolz aber schon wieder durch die Wärme der Hand. Offenbar war in diesem Falle der grösste Theil des Hexyljodids nicht zu Perchlorbenzol condensirt worden, sondern unter Bildung von Perchlormethan und einem anderen Chlorkohlenstoff, der sich übrigens vom nahezu gleich siedenden Perchlorpropan (l. c.) sofort unterschied, gespalten worden. — Fast gleichzeitig machte ich die Beobachtung, dass aus Körpern wie Oenanthol, Oenanthylsäure, Oenanthylenchlorid bei der Perchlorirung neben Perchlorbenzol, das wie nach dem früheren zu erwarten stand, beiläufig bemerkt auch hier entsteht, stets mehr oder weniger des um 280° siedenden Chlorkohlenstoffs, sowie in gleichem Sinne wechselnde Mengen von Perchlormethan sich bildeten.

[1]) Ann. Chim. Phys., 4 sér. XX, 488.

Ich verarbeitete jetzt zur Gewinnung des neuen Chlorkohlenstoffs Hexyljodid in Portionen von je 10 Gr. ganz wie früher in Einschmelzröhren unter Zusatz von nahezu gleichviel Jod in der Weise, dass die Einwirkung des Dreifachchorjods zunächst bei 100—120° erschöpft und dann die Temperatur in wenigen Malen bis auf zuletzt ca. 240° (wie immer am Thermometer des Luftbades abgelesen) gesteigert wurde, bis das stets regenerirte Dreifachchlorjod nicht mehr angegriffen erschien. Unter diesen Bedingungen entsteht gar kein Perchlorbenzol, es tritt dagegen eine weitere sehr bemerkenswerthe Complication ein. Das von den Halogenen befreite, getrocknete Oel setzt nach kurzer Zeit Krystalle ab, die für sich erst in höherer Temperatur schmelzen. Unterwirft man das Gesammtprodukt der Destillation, so erhält man zunächst viel Perchlormethan, welches sich durch wiederholtes Rectificiren leicht rein erhalten lässt. Hierauf destillirt ein rasch erstarrender Körper, der durch Abpressen und wiederholtes Sublimiren von anhängenden Verunreinigungen befreit die Zusammensetzung und Eigenschaften des Perchloraethans besitzt. Ist das Perchloraethan beseitigt, so nimmt man abermals ein Steigen des Thermometers wahr, und der ganze Rest geht unterhalb 290° über. Von dem noch höher siedenden Perchlorbenzol ist keine Spur vorhanden.

Zur Reindarstellung des zuletzt destillirten Körpers, namentlich zu seiner Trennung von etwa vorhandenem Perchloraethan, verfährt man jedoch am besten in folgender Weise. Das ursprüngliche Gemenge der Chlorkohlenstoffe wird in einer tubulirten Retorte im Paraffinbad allmählig auf 200—220° erhitzt. Bei dieser Temperetur entweicht das Perchloraethan vollständig aber langsam, so dass man die angegebene Temperatur unter Umständen stundenlang innehalten muss. Durch zeitweiliges Oeffnen des Tubulus kann man die Entfernung des Perchloraethans, falls man dasselbe nicht gewinnen will, wesentlich beschleunigen. Unterbricht man schliesslich den Versuch und lässt die Retorte erkalten, so erstarrt die im Bauch derselben befindliche Substanz nach einiger Zeit. Vor dem Erstarren kann man dieselbe leicht vermittelst einer Pipette von dem (wenn reichlich vorhanden) den Hals der Retorte ganz bekleidenden Perchloraethan trennen, nachher ist Zerschneiden der Retorte nothwendig.

Um jetzt die letzten Spuren Perchloraethan zu beseitigen, wiederholt man die gleiche Operation in einem passenden Gefässe, für kleinere Mengen am besten in einem grossen Reagensrohr. Den Gang des Versuchs controllirt man in einfachster Weise durch wiederholtes Einführen eines kalten Glasstabes, welcher sich schliesslich nicht mehr mit Sternchen von campherartigem Geruch überzieht, sondern beginnt, langsam oder gar nicht erstarrende Oeltropfen zu condensiren.

Das so erhaltene Produkt ist ein völlig farbloser, bei Zimmertemperatur langstrahlig krystallinisch, in flachen Gefässen in Zwillings-

tafeln erstarrender Körper, der von geringen Mengen oeliger Verunreinigungen, wenn solche vorhanden, leicht durch Auspressen befreit werden kann. Bei sorgfältiger Arbeit ist derselbe ohne weiteres rein. Die Analyse gab auf die Formel $C_4 Cl_6$ scharf stimmende Zahlen: Chlor gef. 81,55 pCt. und 81,69 pCt., Kohlenstoff gef. 18,35 pCt. und 18,29 pCt., während sich für $C_4 Cl_6$ 81,54 pCt. resp. 18,46 pCt. berechnen. (Ein Präparat aus Amylchlorid, Siedep. 102°, enthielt Chlor 81,44 pCt. und 81,63 pCt.; die Eigenschaften desselben waren genau diejenigen des Produktes aus Hexyljodid.) Ich nenne den Körper kurzweg Perchlormesol, da derselbr in seinen genetischen Beziehungen die Mitte zwischen Perchloraethan und Perchlorbenzol hält. In Wasser ist derselbe nicht löslich, aus Alkohol erhält man beim ruhigen Stehen der erkalteten übersättigten Lösung dünne, glänzende Prismen von oft beträchtlicher Länge; bei Beschleunigung der Krystallisation z. B. durch Einbringen eines Krystallfragments gesteht die Lösung plötzlich zu einem Brei von feinen Nädelchen. Der Schmelzpunkt des Perchlormesols liegt bei 39°. Bis zum Sieden erhitzt destillirt der Körper unter sehr unbedeutender Zersetzung, die sich durch ein langsames Entweichen von Chlor kundgiebt, vollständig bei 283—284° (Therm. i. D. bis 120°; Barom. 733 Mm. Perchlorbenzol siedet unter gleichen Bedingungen bei uncorrigirt 310°). Das Perchlormesol ist weit weniger flüchtig als das Perchloraethan und verschwindet daher auch nicht beim längeren Liegen an der Luft. Sein Geruch ist ebenfalls sehr viel schwächer und erinnert nicht sowohl an Campher, als an Terpentinöl.

Bei sehr hoher Temperatur bildet sich daraus, wie bekanntlich aus allen niederen Chlorkohlenstoffen, Perchlorbenzol, durch eine vermuthlich ziemlich complexe Reaction. Gegen Dreifachchlorjod scheint der Körper kaum minder beständig zu sein, als Perchloräthan oder Perchlorbenzol. Spaltungsversuche wurden zwar mit der reinen Substanz noch nicht ausgeführt, jedoch liess sich Perchlormesol aus Reactionsröhren nach sehr anhaltendem Erhitzen auf 300—320° mit einer Menge von Chlorjod, welche zu seiner Spaltung eventuell völlig ausgereicht hätte, in ganz derselben Menge gewinnen, als wäre die Röhre nur auf 240° erhitzt worden. Dieser Beständigkeit des Perchlormesols entspricht denn auch seine grosse Entstehungstendenz.

Versuche, welche ich an einer Reihe von Fettkörpern ausgeführt habe und die gelegentlich resumirt werden sollen, haben gezeigt, dass das Auftreten des Perchlormesols bei Perchlorirungen unter geeigneten Bedingungen — und diese werden durch die Nothwendigkeit, für weitere Einwirkung des Chlors schliesslich die Temperatur zu steigern, namentlich bei kohlenstoffreicheren Molekülen von selbst herbeigeführt — ein fast ebenso allgemeines ist, als dasjenige von Perchloräthan

oder Perchlorbenzol[1]). Dem gegenüber gewinnt denn auch die bis jetzt scheinbar isolirte Thatsache an Interesse, dass das Crotonylen, der Kohlenwasserstoff, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach dem Perchlormesol entspricht, neben pyrogenetischen Kohlenwasserstoffen wie Methan, Aethylen, Acetylen und Benzol sich in dem Leuchtgas findet und durch die Condensation von Aethylen und Acetylen gebildet wird. Fasst man alles zusammen, so kann kein Zweifel daran sein, dass das Perchlormesol in der Condensationsreihe der Chlorkohlenstoffe eine ähnliche Rolle spielt, wie z. B. das Perchlormethan.

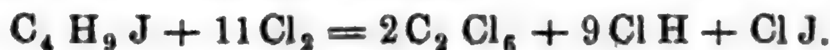
Die Zersetzung des Hexans resp. Hexyljodids, welche das Perchlormesol liefert, findet offenbar in einem, wenigstens in seinen letzten Phasen von der Perchlorbenzolbildung unabhängigen Processe statt, für den sich die folgende Endgleichung aufstellen lässt:

$$\text{II.}\quad C_6\,H_{13}\,J + 14\,Cl_2 = C_4\,Cl_6 + 2\,C\,Cl_4 + 13\,Cl\,H + Cl\,J.$$

Die spaltende Einwirkung, welche das Chlor auf das Hexyljodid ausübt, bleibt aber bei diesem Vorgange noch nicht stehen. Es wurde oben hervorgehoben, dass als Spaltungsprodukt neben dem Perchlormesol oft auch Perchloräthan auftritt, dasselbe aber manchmal ganz fehlt, wo Perchlormesol vorhanden ist. Diese Thatsache zwingt zu der Annahme, dass die Entstehung des Perchloräthans aus Hexyljodid von derjenigen des Perchlormesols unabhängig ist, und veranlasst zu einer weiteren Zersetzungsgleichung für das Hexan, in welcher *a priori* nur noch die Mengenverhältnisse des Perchloräthans und Perchlormethans zweifelhaft bleiben:

$$\text{III.}\quad C_6\,H_{13}\,J + 17\,Cl_2 = 2\,C_2\,Cl_6 + 2\,C\,Cl_4 + 13\,Cl\,H + Cl\,J.$$

Dass der Vorgang wenigstens so verlaufen könne, zeigt die interessante Thatsache, dass Normalbutyljodür (welches ich nach Lieben und Rossi darstellte) mit überschüssigem Chlorjod auf 250° erhitzt, glatt in Perchloräthan zerfällt:



$$C_4\,H_9\,J + 11\,Cl_2 = 2\,C_2\,Cl_6 + 9\,Cl\,H + Cl\,J.$$

In wie weit die obigen Gleichungen, für die weitere Bestätigung wünschenswerth ist, für die Zersetzungen des Hexans die Reihe der Möglichkeiten erschöpfen, lässt sich noch nicht entscheiden. Von grossem Interesse ist schliesslich noch die Frage, ob eine Zersetzung

[1]) Da ich mir auch die Bromirung einiger sauerstoffhaltiger Fettkörper vorbehalten konnte, habe ich mit der Darstellung von Perbrommesol, die sicher auf vielfache Weise gelingen wird, bereits begonnen, nicht sowohl weil ich davon noch besondere theoretische Aufschlüsse erwarte, als um das gründliche Studium des Perchlormesols mit der wünschenswerthen Ruhe durchführen zu können. — Der nach Obigem nicht undenkbare Fall, ein kürzlich unter Aufsicht des Hrn. Merz entdeckte Bromkohlenstoff $C_6\,Br_8$, sei ein durch bromreichere Substanzen noch stark verunreinigtes und dadurch in der Zusammensetzung wesentlich alterirtes Perbrommesol, $C_4\,Br_6$, wird durch die grosse Bestimmtheit der betreffenden leider nur sehr kurzen Notiz von vornherein ganz ausgeschlossen.

des Hexans u. s. w. im Sinne einer eigentlichen Chlorverbrennung möglich sei oder nicht, also nach der folgenden Gleichung:

$$[C_6 H_{13} J + 19 Cl_2 = 6 C Cl_4 + 13 Cl H + Cl J.]$$

Es erscheint nach dem Mitgetheilten statthaft, die Resultate einer durchgreifenden Einwirkung des Chlors und ähnlicher Elemente auf Kohlenwasserstoffe, sowie auf Derivate derselben, in aller Kürze zu praecisiren. Im Allgemeinen verläuft diese Einwirkung in gleichem Sinne wie diejenige des Sauerstoffs, indem sie bestrebt ist, das dem Kohlenoxyd gleichwerthige Perchlormethan, die dem Wasser entsprechende Salzsäure zu bilden. Dieser spaltenden Tendenz des Chlors steht jedoch die grosse Bildungstendenz der Glieder der oben genannten Condensationsreihe im Wege, und so bleibt der Process, statt ganz bis zum Perchlormethan zu verlaufen, je nach den Versuchsbedingungen und der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials bei einem oder dem andern der letzteren stehen, in einer Weise, die wohl kaum besser veranschaulicht werden kann, als dies für das Hexan oben im Allgemeinen geschehen ist, im Detail aber noch ausgearbeitet zu werden verdient. — Für die überaus häufige Entstehung des Perchlorbenzols resp. Benzols, deren heutiger, nur eine Seite vertretender Ausdruck die aromatische Theorie ist, die aber einer sachlichen Erklärung bisher ermangelt, wird eine in ungezwungenster Weise durch die Thatsache angebahnt, dass die genannten Körper vermöge ihrer Stabilität gewissermaassen auf der Scheide zwischen den beiden Reactionsrichtungen stehen, deren eine die Spaltung, deren andere die Condensation des Kohlenstoffkerns bewirkt.

Basel, Univ.-Laboratorium.

---

204. F. Wreden: Eine Bemerkung.

(Eingegangen am 23. April.)

In diesen Berichten schreibt Hr. Henninger (Corr. aus Paris X, 95), dass Hr. Raymann versucht habe aus dem Orthotolylchlorid Salzsäure abzuspalten, oder aus dem Tolylendichlorid $C_8 H_8 Cl_2$ Chlor, um die beiden Seitenketten zu vereinigen, bis jetzt sei er jedoch noch nicht zum gewünschten Resultat gelangt, veröffentliche aber seine Beobachtungen, um sich das fernere Studium des Gegenstandes zu sichern.

Von Hrn. Raymann ist übersehen worden, dass ich in einer Notiz über die Constitution des Naphtalins, welche schon vor einiger Zeit in diesen Berichten (IX, 592) veröffentlicht worden ist, von der möglichen

Existenz zweier Kohlenwasserstoffe des Acebenzens $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.$ und des Acebenzylens $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \Vert\\ CH\end{matrix}\right.$, spreche.

Zu dem ersten sucht, wie aus Obigem erhellt, auch Hr. Raymann zu gelangen; dennoch werde ich meine schon begonnenen Untersuchungen über die Darstellung der beiden Körper fortsetzen, um so mehr als die bis jetzt erhaltenen Thatsachen zur Annahme innerer Condensation in der Metareihe zu führen scheinen.

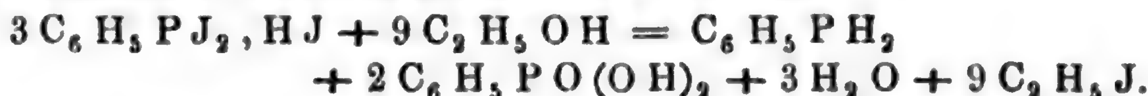
St. Petersburg, Berg-Institut.

---

205. H. Köhler und A. Michaelis: Ueber Phenylphosphin und Phosphobenzol (Diphosphenyl).

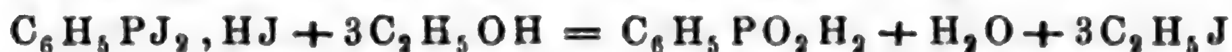
Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.
(Eingegangen am 24. April.)

Der Eine von uns hat früher [1]) gezeigt, dass durch Einwirkung von Alkohol auf jodwasserstoffsaures Phosphenyljodür $C_6H_5PJ_2, HJ$ Phenylphosphin entsteht, gemäss der Gleichung:



$$3\,C_6H_5PJ_2, HJ + 9\,C_2H_5OH = C_6H_5PH_2 + 2\,C_6H_5PO(OH)_2 + 3\,H_2O + 9\,C_2H_5J.$$

Bei weiterem Studium dieser Reaction haben wir gefunden, dass die Einwirkung nur zum Theil nach dieser Gleichung verläuft, und dass ein grosser Theil des Jodürs nach der Gleichung



$$C_6H_5PJ_2, HJ + 3\,C_2H_5OH = C_6H_5PO_2H_2 + H_2O + 3\,C_2H_5J$$

zersetzt wird. Die so gebildete phosphenylige Säure zerfällt aber beim Erhitzen weiter in Phosphenylsäure und Phenylphosphin, wie Ananoff [2]) und der Eine von uns gezeigt haben. Da nun die Darstellung des jodwasserstoffsauren Phenylphosphins immer etwas umständlich ist, haben wir versucht, das Phenylphosphin nur nach letzterer Reaction darzustellen. Michaelis und Ananoff haben zwar früher gefunden, dass durch Erhitzen von phosphenyliger Säure nur sehr wenig Phenylphosphin entsteht, da dieselben damals aber nur mit wenigen Grammen arbeiteten, so schien es uns nicht unwichtig die Reaction mit grösseren Mengen zu wiederholen. Wir wollen gleich hier bemerken, dass wir diese Methode als sehr brauchbar gefunden haben, so dass es jetzt keine Schwierigkeit mehr macht, Phenylphosphin aus Phosphenylchlorid darzustellen.

---

[1]) Ann. Chem. 181, 341.
[2]) Diese Berichte VII, 1688.

Zur Darstellung der phosphenyligen Säure zu diesem Zwecke zersetzt man das Phosphenylchlorid am besten nicht mit Wasser, sondern mit gewöhnlichem Alkohol, da die Umsetzung so viel leichter und glatter vor sich geht. Aethyläther der Säure entstehen dabei nicht oder doch nur in Spuren (vgl. weiter unten „Ueber Phosphenyläther"). Wir verfuhren folgendermaassen:

100 gr. rohes d. h. einigemal destillirtes noch etwas freien Phosphor enthaltendes Phosphenylchlorid, wurden in überschüssigen Alkohol unter Umschütteln allmählig eingegossen, von ausgeschiedenem Phosphor abfiltrirt und von dem Filtrat der meiste überschüssige Alkohol im Kohlensäurestrom abdestillirt. Der dickflüssige Rückstand wurde darauf in ein kleineres Destillationsgefäss hineingebracht und nun vorsichtig mit directer Flamme im Kohlensäurestrom weiter erhitzt. Zuerst destillirte noch etwas Alkohol, dann hörte die Destillation ganz auf und begann wieder, als der Rückstand eine Temperatur gegen 250° angenommen hatte. Derselbe ist meistens mehr oder weniger trüb und bräunlich gefärbt, wird aber, sobald er stärker erhitzt wird, immer klarer und farbloser und sowie er vollständig durchsichtig geworden, beginnt unter heftigem Schäumen die Destillation des Phenylphosphins. Wenn die Reaction einmal begonnen, kann man die Flamme entfernen, sie geht dann ohne weiteres Erwärmen vor sich, mitunter sogar unter explosionsartigem Aufwallen. Sobald keine Flüssigkeit mehr übergeht, erhitzt man wieder eine Zeit lang, bis im Kühler sich deutlich durch Tröpfchen und Streifen die Bildung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zu erkennen giebt. Es geht dann nur noch Wasser und Benzol über. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einer leichteren, welche aus Phenylphosphin und etwas Benzol[1]) und einer schwereren, welche aus Wasser besteht. Das Phenylphosphin wurde, nachdem es von dem Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet, durch fractionirte Destillation im Kohlensäurestrom rein erhalten. Zuerst ging etwas Benzol über, dann destillirte bei 160—161° das Phenylphosphin und zuletzt hinterblieb etwas Diphenyl, welches von dem rohen Phosphenylchlorid herrührt, das von seiner Darstellung her immer diphenylhaltig ist.

Es wurden so 14 gr. reines Phenylphosphin erhalten d. h. 60 pCt. der theoretischen Ausbeute, aber nur 14 pCt. des angewandten Phosphenylchlorids.

Die Bildung des Phenylphosphins verläuft nach einer sehr einfachen und glatten Reaction. Ebenso wie phosphorige Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt, zerfällt die phosphenylige Säure in Phosphenylsäure und Phenylphosphin:

---

[1]) Das Phenylphosphin ist nur ganz wenig schwerer als Wasser, so dass eine Mischung mit auch nur wenig Benzol auf Wasser schwimmt.

$$4\,PO_3H_3 = 3\,PO_4H_3 + PH_3$$

$$3\,C_6H_5PO_2H_2 = 2\,C_6H_5PO_3H_2 + C_6H_5PH_2.$$

Das Wasser und Benzol bilden sich durch weitere Zersetzung der Phosphenylsäure. Diese zerfällt nämlich bei einer gewissen Temperatur in Wasser und Pyrophosphenylsäure, bei einer höheren Temperatur in Benzol und Metaphosphorsäure:

$$2\,C_6H_5PO_3H_2 = (C_6H_5P)_2O_5H_2 + H_2O$$

$$C_6H_5PO_3H_2 = C_6H_6 + PO_3H.$$

Der Rückstand, der bei dieser Reaction im Destillationsgefäss zurückbleibt, bildet eine völlig klare, durchsichtige, glasige Masse. Ist das Erhitzen nicht unnöthig lange fortgesetzt, so besteht diese fast nur aus Pyrophosphenylsäure mit nur wenig Metaphosphorsäure. Bei längerem Stehen an der Luft wird sie oberflächlich trübe und undurchsichtig, indem sich unter Wasseranziehung Phosphenylsäure bildet.

Das Phenylphosphin ergab bei der Analyse

	Gefunden.	Berechnet.
C	65.56	65.45
H	6.43	6.36.

Es bildet, wie schon früher angegeben, eine farblose Flüssigkeit von höchst durchdringendem Geruch und starken Lichtbrechungsvermögen. Es siedet bei 160—161°. Specifisches Gewicht = 1.001 bei 15°. An der Luft oxydirt es sich sehr schnell, so dass es sich beim Umgiessen immer stark erhitzt. In concentrirten Säuren ist es nicht, oder wenigstens fast nicht löslich. Von warmer concentrirter Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung oxydirt.

Phenylphosphoniumjodid $C_6H_5PH_3J$.

Trockene Jodwasserstoffsäure wird von Phenylphosphin begierig absorbirt, indem eine weisse krystallinische Masse entsteht. Dieselbe wurde in Jodwasserstoffsäurestrom sublimirt und dann analysirt:

	Gefunden.	Berechnet.
J	53.29 pCt.	53.36 pCt.

Das Phenylphosphoniumjodid bildet weisse Nadeln (nicht Würfel wie das Phosphoniumjodid) die beim Erhitzen im indifferenten Gasstrom und beim Zusammenbringen mit Wasser in Jodwasserstoffsäure und Phenylphosphin zerfallen. Im Capillarrohr schmilzt es bei 138°.

In concentrirter Salzsäure löst sich Phenylphosphin nur wenig, setzt man aber eine Lösung von Platinchlorid hinzu, so entsteht allmälig Phenylphosphoniumplatinchlorid $(C_6H_5PH_3Cl)_2PtCl_4$. Dasselbe bildet gelbe, in Wasser beinahe unlösliche Krystalle, die beim Erhitzen zu einer harzartigen Masse zusammenfliessen.

Phenylphosphin und Sauerstoff.

Das Phenylphosphin oxydirt sich an der Luft, wie schon gesagt, sehr leicht. Bringt man einen Tropfen desselben auf ein Uhrglas, so

erstarrt es nach wenigen Augenblicken. Leitet man Sauerstoffgas zu Phenylphosphin, so erhitzt es sich so stark, dass Entzündung eintritt. Kühlt man jedoch das Phenylphosphin durch kaltes Wasser, so erfolgt die Oxydation ruhiger. Es entsteht dann eine feste, weisse Substanz. 3.5 Gr. $C_6H_5PH_2$ nahmen dabei 1.0 Gr. Sauerstoff auf, oder 1 Mol. Phenylphosphin 2 Atome Sauerstoff (ber. 1.02 Gr.) Das Oxyd wurde in Wasser gelöst, umkrystallisirt und dann verbrannt.

	Gefunden.	Berechnet.
C	50.40 pCt.	50.70 pCt.
H	5.49 -	4.92 -

Daraus ergiebt sich in Uebereinstimmung mit der quantitativen Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs die Zusammensetzung $C_6H_5PO_2H_2$. Es bildet sich also durch Oxydation des Phenylphosphins phosphenylige Säure. Dieselbe ergab sich ihrem Schmelzpunkt, ihrer Krystallform und ihrer Löslichkeit nach als vollkommen identisch mit der durch Zersetzung von Phosphenylchlorid mit Wasser oder Alkohol erhaltenen Säure.

Während also die tertiären Phosphine, wie $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_2C_6H_5P$ nur ein Atom Sauerstoff aufnehmen, addirt das primäre Phenylphosphin 2 Atome Sauerstoff. Wahrscheinlich gilt das gleiche für alle primären Phosphine.

Hr. Hofmann hat das primäre Methyl- und Aethylphosphin in dieser Beziehung noch nicht untersucht. Nach einer Beobachtung von W. Möslinger[1]) ist es wahrscheinlich, dass das Octylphosphin bei der Oxydation eine entsprechende octylphosphinige Säure $C_8H_{17}PO_2H_2$ bildet.

Phenylphosphin und Schwefel.

Schwefel wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr allmälig auf Phenylphosphin ein, bei höherer Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung. In beiden Fällen entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Um den bei der Einwirkung stattfindenden Vorgang zu studiren, brachten wir 1 Mol. Phenylphosphin mit 1 Atom Schwefel in einem Kölbchen zusammen, welches einerseits mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat, andererseits mit einem U-rohr, das mit alkalischer Bleilösung gefüllt war, in Verbindung stand. Während ein langsamer Wasserstoffstrom durch den Apparat hindurchging, wurde das Kölbchen zuerst gelinde, zuletzt bis 100° im Wasserbade erhitzt. Der Schwefel löste sich dann vollständig auf und es entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff, der von der alkalischen Bleilösung zurückgehalten wurde. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt des Kölbchens eine dicke, schwachgelbe Flüssigkeit, worin sich allmälig Kryställchen aus-

[1]) Diese Berichte IX, 998. Ann. Chem. 185, 71.

schieden. Der Kolbeninhalt wurde mit Aether versetzt, in welcher sich die dicke Flüssigkeit — das Hauptprodukt der Einwirkung — leicht löste, während die Krystalle, als in Aether unlöslich, zurückblieben. Die Untersuchung des beim Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstandes ergab, dass derselbe aus Phenylphosphinsulfid $C_6H_5PH_2S$ bestand. Die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs war sehr gering. 2 Gr. Phenylphosphin und 0.6 Gr. Schwefel lieferten nach Oxydation des in der Lösung ausgeschiedenen Schwefelbleis mit Salpetersäure 0.44 Gr. Bleisulfat entsprechend 0.046 Gr. Schwefel. Wendet man mehr Schwefel als 1 Atom auf ein Molekül Phenylphosphin an, so ist die Art der Einwirkung die nämliche: es entsteht Phenylphosphinsulfid, Schwefelwasserstoff und der krystallinische Körper. Nur bildet sich von den letzten beiden entsprechend mehr. Die Analyse des Phenylphosphinsulfids ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
C	50.20	50.21	50.70
H	5.06	5.12	4.90.

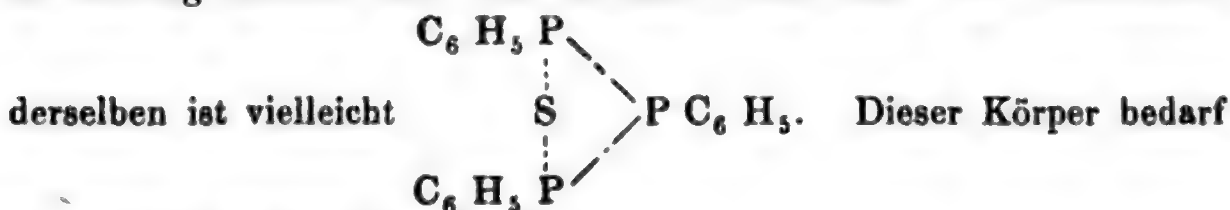
Es bildet eine dicke, farblose oder schwachgelbe Flüssigkeit, die von Wasser kaum verändert wird, in Alkohol und Aether sich leicht löst und einen unangenehmen, zugleich an Phenylphosphin und Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch besitzt. Von Salpetersäure wird sie unter heftiger Reaction leicht gelöst. Die Lösung trübt sich weder beim Erkalten noch bei Zusatz von Wasser. Bei längerem Erhitzen spaltet sich das Phenylphosphinsulfid allmälig in Isophosphenylsulfid C_6H_5PS (siehe die folgende Mittheilung) Phenylphosphin und Schwefelwasserstoff:

$$2\,C_6H_5PSH_2 = C_6H_5PS + C_6H_5PH_2 + H_2S.$$

Der aus dem Rohprodukt der Einwirkung von Schwefel auf Phenylphosphin ausgeschiedene krystallinische Körper wurde immer nur in geringer Menge erhalten. Eine Verbrennung desselben ergab 61.09 pCt. C und 4.87 pCt. H, woraus sich die Formel $(C_6H_5P)_3S$ ableiten würde, welche 60.7 pCt. Kohlenstoff und 4.21 pCt. H verlangt. Ein solcher Körper könnte nach der Gleichung:

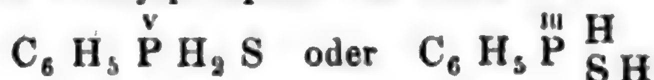
$$3\,C_6H_5PH_2 + 4\,S = (C_6H_5P)_3S + 3\,H_2S$$

entstanden sein und es würde sich dann auch die Bildung von Schwefelwasserstoff erklären. Die Verbindung schmilzt bei 138°; in Salpetersäure ist unter heftiger Reaction beim Erhitzen löslich, aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten nichts aus. Die Constitution derselben ist vielleicht



Dieser Körper bedarf noch einer näheren Untersuchung.

Während also bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Phenylphosphin ein Molekül desselben 2 Atome Sauerstoff aufnimmt, wird von der gleichen Menge Phenylphosphin nur 1 Atom Schwefel aufgenommen. Das Phenylphosphinsulfid kann entweder die Constitution



$$C_6H_5\overset{v}{P}H_2S \quad \text{oder} \quad C_6H_5\overset{III}{P}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{SH}$$

besitzen.

Phosphobenzol oder Diphosphenyl $C_6H_5P = PC_6H_5$.

Phosphenylchlorid wirkt schon in der Kälte unter Salzsäureentwicklung auf Phenylphosphin ein, indem ganz glatt Diphosphenyl entsteht:

$$C_6H_5PH_2 + C_6H_5PCl_2 = C_6H_5P = PC_6H_5 + 2HCl.$$

Zur Darstellung dieser Substanz verfuhren wir folgendermaassen: In ein Kölbchen, durch welches ein langsamer Strom trocknen Wasserstoffgases hindurchging und der mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurden 10 Grm. Phenylphosphin hineingebracht und dann 16 Grm. Phosphenylchlorid tropfenweise aus einem Scheidetrichter hinzufliessen gelassen. Die sofort unter lebhaften Aufschäumen eintretende Reaction wurde zuletzt durch ganz gelindes Erwärmen unterstützt. Schliesslich resultirte eine vollkommen feste, sehr harte Masse, die mit einem Glasstab wiederholt zerdrückt, dann wieder erwärmt wurde u. s. w. bis nur noch ganz schwache Salzsäureentwicklung wahrzunehmen war. Die Masse wurde dann mit Wasser und alkoholfreien Aether so lange ausgezogen, bis ein kleiner Theil derselben nach dem Oxydiren mit Salpetersäure keine Reaction mit Silbernitrat mehr gab. Dann wurde der Aether soviel als möglich abgegossen und der Rest im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand gab bei der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
C	66.88	66.66
H	4.85	4.63.

Das Diphosphenyl entspricht in seiner Zusammensetzung ganz dem Azobenzol $C_6H_5N = NC_6H_5$, man kann es deshalb auch als Phosphobenzol bezeichnen. In seinen Eigenschaften ist es aber vollkommen von diesem verschieden.

Es bildet ein schwach gelbes Pulver, das in heissem Wasser Alkohol und Aether nicht löslich, in heissem Benzol leicht löslich ist. An der Luft oxydirt es sich allmählich zu Diphosphenyloxyd oder Oxyphosphobenzol $(C_6H_5P)_2O$, das wahrscheinlich die Constitution $C_6H_5P - PC_6H_5$ besitzt.

O

Chlor wirkt auf das Phosphobenzol unter Feuererscheinung ein, langsamer, dennoch aber unter starker Erhitzung, wenn es mit Koh-

lensäure verdünnt ist. Wir leiteten das verdünnte Chlor so lange hinzu, bis fast alles Phosphobenzol in eine Flüssigkeit übergegangen war. Dieselbe ergab sich bei der Destillation als reines bei 220—222° siedendes Phosphenylchlorid. Die Einwirkung des Chlors erfolgt also nach der Gleichung:

$$C_6H_5P = PC_6H_5 + Cl_4 = 2C_6H_5PCl_2.$$

In derselben Weise erhält man aus dem Oxyphosphobenzol Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid:

$$(C_6H_5P)_2O + Cl_4 = C_6H_5PCl_2 + C_6H_5PCl_2O.$$

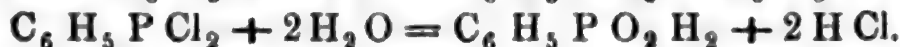
Von verdünnter Salpetersäure wird das Phosphobenzol unter heftiger Reaction zu phosphenyliger Säure [1]) oxydirt, von concentrirter zu Phosphenylsäure

$$C_6H_5P = PC_6H_5 + O_2 + 2H_2O = 2C_6H_5PO_2H_2$$

$$C_6H_5P = PC_6H_2 + O_4 + 2H_2O = 2C_6H_5PO_3H_2.$$

Erwärmt man das Phosphobenzol mit concentrirter Salzsäure, so löst es sich, indem Phenylphosphin und phosphenylige Säuren entstehen. Es wird dabei offenbar zuerst Phenylphosphin und Phosphenylchlorid gebildet, welch letzteres aber sofort in phosphenylige Säure übergeht, unter Rückbildung der Salzsäure, so dass diese (ähnlich wie beim Ueberführen eines Gemisches von Alkohol und Säure in einen Ester durch Salzsäure) scheinbar unverändert bleibt:

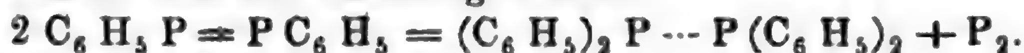
$$C_6H_5P = PC_6H_5 + 2HCl = C_6H_5PH_2 + C_6H_5PCl_2$$



$$C_6H_5PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO_2H_2 + 2HCl.$$

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf das Phosphobenzol, von concentrirter wird es unter Entwickelung von schwefeliger Säure gelöst. Alkalilösungen sind ohne Wirkung darauf. Von Zink und Schwefelsäure wird es nicht zu Phenylphosphin reducirt.

Das Phosphobenzol schmilzt bei 149 bis 150° und erstarrt beim Erkalten zu einer harten, krystallinischen Masse. Wird es längere Zeit über seinem Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es beim Erkalten nicht mehr völlig, sondern man erhält eine zähe, klebrige Masse. Oxydirt man nun mit Salpetersäure, so krystallisirt beim Erkalten sogleich Diphenylphosphinsäure (Schmelzp. 190°) und es befindet sich Phosphorsäure in Lösung. Danach findet beim Erhitzen Uebergang in eine Diphenylverbindung statt, ähnlich wie dies unter gleichen Umständen mit dem Phosphenylchlorid und -sulfid der Fall ist (siehe die folgende Mittheilung). Die Bildung der Phosphorsäure zeigt, dass die Reaction nach der Gleichung verläuft:



$$2C_6H_5P = PC_6H_5 = (C_6H_5)_2P - P(C_6H_5)_2 + P_2.$$

---

[1]) Die phosphenylige Säure kann man sehr leicht durch die characterische Reaction mit Eisenchlorid nachweisen. Setzt man zu einer auch sehr verdünnten Lösung derselben einige Tropfen Eisenchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag, der in kalter concentrirter Salzsäure unlöslich ist, in heisser sich löst und sich beim Erkalten als zähes Horn wieder abscheidet.

Methylphosphenylchlorid $C_6H_5P\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{CH_3}$.

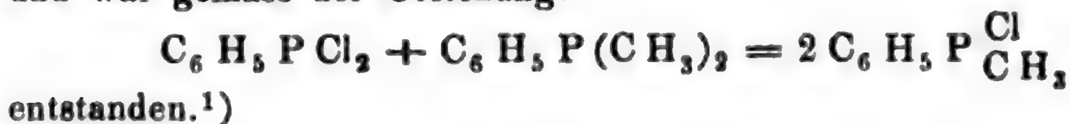
Da die methylirten oder äthylirten Phenylphosphine sich bei weitem leichter in grösseren Mengen darstellen lassen, als das Phenylphosphin selbst, so versuchten wir, diese an Stelle jenes bei der Darstellung des Phosphobenzol anzuwenden. Durch Einwirkung von Dimethylphenylphosphin auf Phosphenylchlorid hätte sich z. B. das Phosphobenzol unter Austritt von Chlormethyl bilden können:

$$C_6H_5PCl_2 + C_6H_5C(CH_3)_2 = C_6H_5P = PC_6H_5 + 2CH_3Cl.$$

Die Einwirkung verläuft jedoch ganz anders. Lässt man Phosphenylchlorid zu Dimethylphenylphosphin hinzutropfen, so scheidet sich sofort unter starker Erwärmung ein fester Körper aus, und hat man die Verbindungen im Verhältniss von je einem Molekül zusammengebracht, so ist die ganze Masse fest und hart geworden. Dabei findet keine Gasentwickelung, überhaupt keine Gewichtsabnahme statt. Die feste Substanz wurde nach dem Zerdrücken mit einem Glasstab mit völlig trockenem Aether ausgewaschen, der Aether vollständig abgegossen und dann auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom vollständig verjagt. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	22.36	22.39
H	5.34	5.04
C	52.19	52.34.

Die Verbindung hatte also die Zusammensetzung $C_6H_5P\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{CH_3}$ und war gemäss der Gleichung:



$$C_6H_5PCl_2 + C_6H_5P(CH_3)_2 = 2C_6H_5P\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{CH_3}$$

entstanden.[1])

Das Methylphosphenylchlorid bildet eine gelbe krystallinische Masse, die dem Phosphorpentachlorid ähnlich sieht und einen, an Phosphenylchlorid erinnernden Geruch besitzt. Es schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 160°. An der Luft raucht es kaum, mit Wasser zersetzt es sich langsam, unter Entwickelung von Salzsäure. Chlor wirkt unter Feuererscheinung darauf ein. Derivate des Methylphosphenylchlorids sind noch nicht untersucht.

Carlsruhe, den 20. April 1877.

[1]) Der eine von uns ist damit beschäftigt, die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Triäthylphosphin zu untersuchen.

206. H. Köhler und A. Michaelis: Ueber Isophosphenylsulfid.

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

Im Anschluss an die Einwirkung von Schwefel auf Phenylphosphin haben wir auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphenylchlorid untersucht, um die Produkte beider Reactionen mit einander zu vergleichen. Diese Untersuchung ist aber noch nicht abgeschlossen und wir betrachten die erhaltenen Resultate nur als vorläufige. Trocknes Schwefelwasserstoffgas wirkt auf Phosphenylchlorid erst beim Erhitzen des letzteren bis nahe zu seinem Siedepunkte lebhaft ein, indem reichlich Salzsäure entweicht. Man erhält so eine schwach gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer klaren, zähen Masse erstarrt. Sie wurde mit heissem Aether behandelt, in welchem sie sich grösstentheils löst. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, das Filtrat von diesen hinterliess beim völligen Verdunsten des Aethers eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, die der aus Phenylphosphin und Schwefel erhaltenen sehr ähnlich sah. Die Analyse derselben ergab 51.71 pCt. C, 4.74 pCt. H und 21.96 pCt. S. Diese Zahlen stimmen nahezu auf die Formel des Phosphenylsulfids C_6H_5PS, welche 51.43 pCt. C, 3.6 pCt. H und 22.80 pCt. S verlangt. Danach verläuft also die Einwirkung nach der Gleichung:

$$C_6H_5PCl_2 + H_2S = C_6H_5PS + 2HCl.$$

Diese Verbindung ist wie schon gesagt dem Phenylphosphinsulfid sehr ähnlich und entfernt sich auch in ihrer procentischen Zusammensetzung nicht weit von diesem. Dennoch sind beide Substanzen völlig von einander verschieden. Die Verbindung von der Zusammensetzung C_6H_5PS — wir wollen sie als Isophosphenylsulfid bezeichnen — ist nämlich gar keine eigentliche Monophenylverbindung mehr, sondern eine Diphenylverbindung. Oxydirt man sie durch Erhitzen mit Salpetersäure, so entsteht nicht Phosphenylsäure, sondern Diphenylphosphinsäure und Phosphorsäure. Beim Erkalten der salpetersauren Lösung krystallisirt die Diphenylphosphinsäure sogleich in schönen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol genau den Schmelzpunkt der aus Diphenylphosphorchlorid erhaltenen Säure (190°) besitzt. Die Analyse des daraus dargestellten Silbersalzes ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	33.11	33.17

Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das erhitzte Phosphenylchlorid muss demnach eine molekulare Umlagerung stattgefunden haben. Wir halten es für wahrscheinlich, dass das Isophosphenylsulfid die doppelte Molekulargrösse des eigentlichen Phosphenylsulfids besitzt und

$$(C_6H_5)_2P \cdots S \cdots PS$$

constituirt ist, denn nur eine solche Verbindung kann bei der Oxydation Diphenylphosphinsäure und Phosphorsäure geben. Wie A. Broglie[1]) gefunden hat, spalten sich zwei Moleküle Phosphenylchlorid bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr in Diphenylphosphorchlorür und Phosphorchlorür; ebenso tritt auch bei der Verbindung C_6H_5PS in der Hitze Umlagerung ein, nur dass sich kein Phosphortrisulfid abspaltet, sondern der Diphenylphosphor- und Schwefelphosphorrest mit einander verbunden bleiben. Das Isophosphenylsulfid $(C_6H_5)_2P$ --- S --- PS ist demnach ein Phosphortrisulfid PS --- S --- PS, in welchem ein Schwefelatom durch zwei Phenylgruppen ersetzt ist.[2])

Wir haben oben erwähnt, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf erhitztes Phosphenylchlorid neben dem Isophosphenylsulfid noch ein anderer Körper entsteht, der aus der warmen ätherischen Lösung auskrystallisirt. Derselbe bildet schöne, weisse Krystalle, die fast geruchlos sind und von Wasser kaum verändert werden. Sie schmelzen bei 192—193°. Von Salpetersäure werden sie unter heftiger Reaction gelöst; beim Erkalten scheidet sich sofort Diphenylphosphinsäure in reichlicher Menge aus. Die Substanz ist also ebenfalls eine Diphenylverbindung. Eine Elementaranalyse führte zu der Formel $(C_6H_5)_4P_2S_3$:

	Gefunden.	Berechnet.
C	61.80	61.80
H	4.71	4.30

Danach wäre die Verbindung ein tetraphenylirtes Phosphorpentasulfid.

Carlsruhe, den 20. April 1877.

207. H. Köhler und A. Michaelis: Ueber Phosphenyläther.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

Phosphenylchlorid löst sich unter Erwärmung in Alkohol leicht auf. Lässt man die Lösung über Schwefelsäure und Kalk verdunsten, so hinterbleibt ein farbloser, dicker Syrup von schwach aromatischen Geruch, der erst nach längerer Zeit erstarrt. Die Krystalle lassen sich nach dem Abpressen leicht aus Alkohol umkrystallisiren, bilden dann schöne, breite Blätter und sind vollkommen geruchlos. Sie bestehen der Analyse nach aus reiner phosphenyliger Säure, deren Eigenschaften (Schmelzp. und Löslichkeit) völlig mit der aus Wasser

[1]) Diese Berichte X, 628.

[2]) Phosphortrisulfid konnte die Flüssigkeit nicht enthalten, da dies in Aether unlöslich ist.

erhaltenen übereinstimmten. Die Einwirkung erfolgt also nach der Gleichung:

$$C_6H_5PCl_2 + 2C_2H_5OH = C_6H_5PO_2H_2 + 2C_2H_5Cl$$

Es scheint sich daneben etwas des sauren Aethers $C_6H_5PO\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{C_2H_5}$ zu bilden, wenigstens ist der Geruch dieses Aethers, (siehe unten) dem dem der oben beschriebenen, ursprünglich bei der Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Alkohol erhaltenen, dicken Flüssigkeit ganz gleich.

Das neutrale Oxäthylderivat des Phosphenylchlorids

$$C_6H_5P\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5},$$

welches wir der Kürze halber Phosphenyläther genannt haben, bildet sich leicht durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Natriumalkoholat. Trocknes, weisses Natriumalkoholat (das durch Erhitzen auf 200° völlig von Alkohol befreit war) wurde in der Retorte, in der es dargestellt, mit trockenem Aether übergossen und dann allmählig die äquivalente Menge Phosphenylchlorid aus einem Scheidetrichter hinzugefügt. Die Reaction ist sehr lebhaft, so dass man die Retorte gut kühlen muss. Zuletzt wurde im Wasserbade noch eine Zeit lang erwärmt, der Aether durch Decantiren von dem gebildeten, weissen Salzkuchen getrennt und der Rückstand mehrmals mit Aether ausgewaschen. Nach Abdestilliren des Aethers ging bei 235° der Phosphenyläther $C_6H_5P\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5}$ über.

	Berechnet.	Gefunden.
C	61.02	60.60
H	7.82	7.57

Derselbe bildet eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von wahrhaft furchtbarem Geruch, der an den des Diaethylphenylphosphins erinnert, aber noch bewältigender als der Geruch dieser Verbindung ist. Spec. Gew. 1.032 bei 16°.

In Wasser ist der Aether nicht löslich, wird aber allmählig davon zersetzt. Bringt man den Aether mit etwas Wasser unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man eine dicke Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Dieselbe ergab sich bei der Analyse als saurer Phosphenyläther $C_6H_5P\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OC_6H_5}$ (gef. C = 56.47, H = 6.47, ber. C = 55.77, H = 6.43). Dieser Aether bildet mit Wasser ein sehr unbeständiges Hydrat. Setzt man nämlich wenig Wasser zu demselben, so bildet sich eine schuppige weisse Krystallmasse, die beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum sich wieder verflüssigt indem der unveränderte saure Phosphenyläther hinterbleibt. Bringt man den sauren Aether mit etwas mehr Wasser

in einem verschlossenen Glase zusammen, so bildet sich dagegen nach längerer Zeit phosphenylige Säure, deren Schmelzpunkt gleich der aus Phosphenylchlorid und Wasser dargestellten Säure ist. Von unverändertem sauren Aether lässt sich die phosphenylige Säure leicht durch gewöhnlichen Aether trennen. In diesem ist ersterer leicht, letztere dagegen sehr schwer löslich.

Carlsruhe, den 20. April 1877.

---

208. C. Böttinger: Ueber die Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure.

Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Polytechnikums.
(Eingegangen am 25. April.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten (S. 362) einige Körper beschrieben, welche ihren Ursprung der Einwirkung von Ammoniak und von Amidoderivaten auf Brenztraubensäure verdanken, und gleichzeitig Versuche in Aussicht gestellt, welche zur Erlangung normal constituirter Derivate ausgeführt werden sollten. Ich hoffte, derartige Körper als Produkte der Reaction von Anilin auf Brenztraubensäure zu gewinnen und habe in der früheren Mittheilung schon auf einige, den Prozess begleitende Umstände aufmerksam gemacht.

Aus Gründen, welche aus dem Nachfolgenden ersichtlich werden, habe ich es indessen vorgezogen, die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Anilin in ätherischer, anstatt in alkoholischer Lösung sich vollziehen zu lassen. Zu dem Ende bereitete ich mir ätherische Lösungen von 13.2 Gr. Brenztraubensäure und von 27.90 Gr. Anilin und mischte dieselben unter Abkühlen. Die angegebenen Gewichte entsprechen dem Verhältniss von einem Molekül Säure auf zwei Moleküle Base. Es war demnach eine hinreichende Menge der Letzteren vorhanden, um nach der Bildung des Salzes in Wirkung treten zu können.

Die Reaction verläuft unter bedeutender Wärme- und etwas Kohlensäure-Entwickelung. Nach längerem Stehen scheidet die Flüssigkeit kleine Krystalle ab, um welche sich allmählich längere, glänzende Blättchen gruppiren. Die Krystallmasse wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen, zwei Mal mit diesem Reagens ausgekocht und von Neuem damit gewaschen. Das erhaltene Produkt stellte einen schwach gelblichen, glänzenden, krystallinischen Körper dar, dessen ätherische Lösung stark saure Reaction zeigte. Der Körper löst sich mit stark saurer Reaction in lauwarmem Wasser auf, wobei Spuren einer schmierig-häutigen Substanz zurückbleiben. Neben diesem Körper entstehen nur syrupöse Massen, von deren Untersuchung Abstand genommen wurde.

Bemerken will ich übrigens, dass ich auch 13.2 Gr. Brenztraubensäure auf 13.95 Gr. Anilin habe einwirken lassen, also gleiche Molekulargewichte der Substanzen zur Reaction gebracht habe. Die Operation wurde in genau derselben Weise ausgeführt, wie ich dies oben beschrieben habe. Als Reactionsprodukt wurde eine dem früheren Körper in den Eigenschaften ganz entsprechende Substanz gewonnen, welche indessen, wie die Analyse ergab, mit einem an Kohlenstoff reicheren Körper verunreinigt war und nicht weiter untersucht wurde.

Die Analyse des Körpers führte zu folgenden Werthen:

0.2559 Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.6285 Gr. CO_2, entspr. 66.98 pCt. C,

0.2559 Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.1371 Gr. H_2O, entspr. 5.95 pCt. H,

nochmals mit Aether behandelt:

0.2401 Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.5831 Gr. CO_2, entspr. 66.23 pCt. C,

0.2401 Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.1294 Gr. H_2O, entspr. 5.98 pCt. H,

0.2527 [1]) Gr. bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.2852 Gr. Pt, entspr. 8.00 pCt. N.

Die Werthe stimmen zur Formel $C_9H_9NO_2$, welche 66.26 pCt. C, 8.58 pCt. N und 5.52 pCt. H verlangt.

Der Körper färbt sich beim Erwärmen auf 114° röthlich und schmilzt bei 122° unter stürmischem Aufschäumen zu einer braun gefärbten Flüssigkeit. Die wässerige Lösung der Substanz entwickelt beim Kochen Kohlensäure. Beim Erkalten der mit lauwarmem Wasser bereiteten Lösung des Körpers scheidet sich zunächst eine bräunlich gefärbte Haut aus, deren Menge sich auch beim Verdunsten der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur vermehrt. Endlich schiesst ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper an, welchem indessen die erwähnte Haut zum Theil fest anhaftet. Auf die Besprechung dieser Substanz werde ich noch zurückkommen.

Erhitzt man den trockenen Körper in einer Reagensröhre, so entweicht Kohlensäure, welche sich durch Auffangen in vorgelegtem Barytwasser nachweisen lässt. Doch ist ihre Menge zu unbeträchtlich, um durch eine glatte Gleichung ausgedrückt werden zu können. Nebenbei entweicht Wasser von saurer Reaction. Die Substanz wird in ein beim Erkalten erhärtendes Harz umgewandelt, welches in

[1]) Der Stickstoff entweicht nur zum geringsten Theil als Ammoniak, meist in der Form organischer Basen, den Platindoppelsalze in Aether-Alkohol nicht unlöslich sind. In der That wurden aus dem Filtrat noch 0.42 pCt. N gewonnen, welche nicht in Rechnung gebracht sind.

heissem Wasser schmilzt, aber davon nicht gelöst wird. Auch wässeriges Ammoniak vermag dasselbe nicht aufzunehmen. Das Harz wurde nicht weiter untersucht.

Wie ich bereits erwähnt habe, reagiren die ätherische und wässerige Lösung des analysirten Körpers stark sauer. Durch Zufügen von Barytwasser zur lauwarmen wässerigen Lösung der Substanz, Einleiten von Kohlensäure in dieselbe, Aufkochen, Filtriren und Concentriren der Flüssigkeit wurde ein in weissen Drusen krystallisirendes Salz gewonnen. Dasselbe ist in Wasser indessen so ungemein löslich, dass es nur schwer von der Mutterlauge getrennt werden kann. Das Salz wurde daher mit Alkohol gefällt und nach dem Filtriren u. s. w. bei 120^0 getrocknet.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gewonnen:
0.3137 Gr. getrockn. Salz liefert. 0.1768 Gr. $BaSO_4$, entspr. 33.13 pCt. Ba.

Der Formel $(C_9 H_8 NO_2)_2 Ba$ würden 29.72 pCt. Ba zukommen. Die Differenz zwischen dem gefundenen und dem verlangten Werth findet in Folgendem eine Erklärung. Durch das Trocknen bei erhöhter Temperatur erleidet das Salz Zersetzung unter Bildung kleiner Mengen von kohlensaurem Barium. Derselbe Körper scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung des Salzes ab, namentlich wenn die Flüssigkeit mit wenigen Tropfen Barytwasser alkalisch gemacht worden ist. (Die Kohlensäure der Luft ist selbstverständlich abzuhalten.) Durch lange fortgesetztes Trocknen des Salzes bei höherer Temperatur wächst die Menge des kohlensauren Bariums derart, dass bei einer Analyse sogar 39.44 pCt. Ba gefunden wurden.

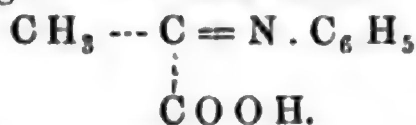
Aus dem Mitgetheilten dürfte hervorgehen, dass die Bildung des beregten Körpers im Sinne folgender Gleichung stattfindet:

$$C_3 H_4 O_3 + C_6 H_5 NH_2 = C_9 H_9 NO_2 + H_2 O.$$

Eine bestimmte Erklärung, warum sich unter den beschriebenen Umständen eine freie Säure und nicht deren Salz bildet, vermag ich nicht zu geben. Trägt man nämlich Anilin in die wässerige Lösung von Brenztraubensäure ein, so schwimmt es anfangs oben auf. Bald wird die Base indessen niedergezogen, womit gleichzeitig die Abscheidung eines weissen Körpers erfolgt, welcher rasch von einer harzigen Masse eingehüllt wird. Die Reaction der Flüssigkeit bleibt nach wie vor sauer. Giesst man die über dem Harz stehende wässerige Lösung schnell ab und behandelt ersteres mit Aether, so löst sich ein grosser Theil desselben auf und bleibt ein schwach gelblich gefärbter Körper zurück. Diese Substanz schmilzt bei 121^0 unter starkem Schäumen und ist demnach identisch mit dem oben beschriebenen Körper. Das Harz löst sich in heissem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, welche beim Kochen etwas Kohlensäure entbindet. Trägt man kohlensaures Natron in die heisse wässerige

Lösung des Harzes ein, so entweicht Kohlensäure unter Abscheidung einer unbeträchtlichen Menge Oel.

Nach alledem dürfte klar sein, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure gewisser Maassen ein Kampf stattfindet, zwischen den durch die Namen Säure und Keton ausgedrückten Eigenschaften, in dessen Verlauf sich die bindende Kraft des Letzteren als die Mächtigere ausweist. Betrachtet man die Brenztraubensäure als Ketonsäure, so wird man geneigt sein, die Natur des beschriebenen Körpers durch folgendes Schema auszudrücken:



Ein wahrhaft befremdendes Verhalten zeigt der Körper gegen Wasser. Schon oben habe ich mitgetheilt, dass die in gelinder Wärme bereitete wässerige Lösung der Substanz beim Verdunsten zunächst kleine Mengen einer harzigen Haut ausscheide und dass erst nach längerem Stehen derselben die Krystallisation eines weissen Körpers erfolge, welchem indessen jene Haut fest anhafte. Eine mechanische Trennung der Substanzen habe ich versucht, jedoch ohne günstigen Erfolg zu gewinnen. Auch durch Benutzen der verschiedenartigen Löslichkeit der Substanzen in warmem Wasser gelangte ich nicht zum Ziel. Bei je höherer Temperatur die Lösung bereitet ist, um so mehr Haut scheidet sich ab. Letztere löst sich allerdings leicht in Aether-Alkohol auf, aber auch mit Anwendung dieses Hülfemittels konnte ich den krystallisirten Körper nicht rein gewinnen. So musste ich mich denn begnügen, die Substanz in nicht ganz reinem Zustand zu untersuchen. Der Körper ist eine starke Säure, welche sich beim Erhitzen auf 218° C. zu bräunen beginnt und sich lebhaft ohne wahrnehmbares Schmelzen bei ca. 235° C. zersetzt. Zwischen Uhrgläsern erhitzt, sublimiren unter Hinterlassung von viel Kohle weisse, verästelte Nadeln, welche sich in Wasser leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen. Beim Erhitzen zeigen die Nadeln das Verhalten der Muttersubstanz, d. h. sie beginnen bei 220° braun zu werden und zersetzen sich bei 240° lebhaft.

Bei der Analyse lieferte der Körper folgende Zahlen:

0.1382 Gr. Substanz lieferten 0.3439 Gr. CO_2, entspr. 67.86 pCt. C
- - - - - 0.0684 - H_2O - 5.49 - H.

Mit Aether-Alkohol gereinigte Säure:

0.1468 Gr. Substanz lieferten 0.3606 Gr. CO_2, entspr. 66.99 pCt. C
- - - - - 0.0690 - H_2O - 5.30 - H.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_9H_9NO_2$, welche verlangt C = 66.26 pCt., H = 5.54 pCt.

Das Barytsalz der Säure wurde analog der früher erwähnten Weise bereitet. Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen der wässe-

rigen Lösung in der Form von krystallinischen Massen ab, welche sich in kaltem Wasser nur schwer lösen. Schön krystallisirt konnte ich es nicht erhalten. Bei der Analyse lieferten:

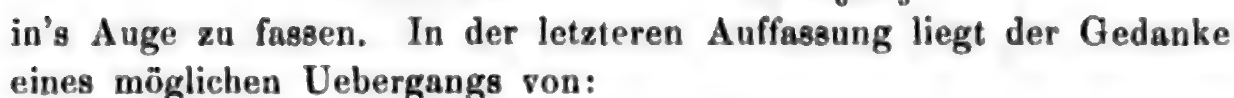
0.4052 Gr. Substanz (getrockn. bei 135°) 0.1978 $BaSO_4$, entspr. 28.70 pCt.

Das Salz erleidet weder beim Erhitzen auf höhere Temperatur (160°), noch beim Kochen der mit Barytwasser versetzten Lösung Zersetzung.

Die Formel $(C_9 H_8 N O_2)_2 Ba$ würde allerdings 29.72 pCt. Ba verlangen. In Anbetracht indessen, dass ich die Substanz in nicht vollkommen reinem Zustand erhalten habe, kann diese Differenz nicht befremden. Bei weniger reinen Salzen habe ich sogar nur 26.00 pCt. und 26.32 pCt. Barium gefunden.

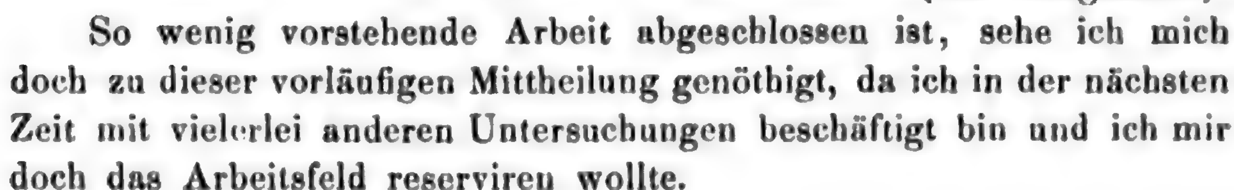
Das Mitgetheilte dürfte hinreichen, um auch dem zuletzt beschriebenen Abkömmling der Brenztraubensäure die empirische Zusammensetzung $C_9 H_9 N O_2$ zu sichern.

Es wirft sich demnach die Frage auf, in welcher Weise der Uebergang der einen Substanz in die andere von statten geht. Die Annahme (geometrischer) physikalischer Isomerie kann in diesem Fall nicht als Hülfsmittel zur Erklärung herangezogen werden, sondern es bleibt nur die Wahl, an Polymerie zu denken oder einen etwaigen Uebergang von:



$$CH_3 - \underset{\underset{COOH}{\|}}{C} = N C_6 H_5 \text{ in } CH_2 - CH - COOH \text{ (Ring über } N . C_6 H_5\text{)}$$

in's Auge zu fassen. In der letzteren Auffassung liegt der Gedanke eines möglichen Uebergangs von:



$$CH_3 - \underset{\underset{COOH}{|}}{C} = O \text{ in } CH_2 - CH - COOH \text{ (Ring über } O\text{)}$$

(oder umgekehrt).

So wenig vorstehende Arbeit abgeschlossen ist, sehe ich mich doch zu dieser vorläufigen Mittheilung genöthigt, da ich in der nächsten Zeit mit vielerlei anderen Untersuchungen beschäftigt bin und ich mir doch das Arbeitsfeld reserviren wollte.

Darmstadt, den 23. April 1877.

---

209. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.

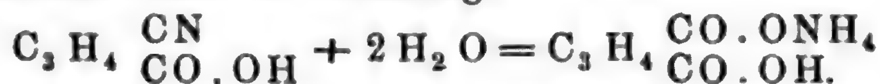
(Eingegangen am 26. April.)

XL. Crotaconsäure: Ein neues Isomeres der Itaconsäure etc.

Die zweibasische Säure, welche durch Einwirkung von Cyankalium auf Chlorcrotonsäureäther neben Tricarballylsäure entsteht, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dunin von Wasowicz einem

eingehenderen Studium unterzogen und wir haben dabei gefunden, dass sie mit keiner der drei bis jetzt bekannten zweibasischen Säuren von der Formel $C_3H_4.(CO.OH)_2$ identisch ist. — Zunächst ist es uns gelungen, die Einwirkung des Cyankaliums auf den Chlorcrotonsäureäther so zu leiten, dass nur Substitution des Chloratomes durch die Cyangruppe ohne gleichzeitige Addition von Blausäure erfolgt. Von der so entstehenden Cyancrotonsäure haben wir das Kalisalz isolirt und durch Umsetzung mit Silbersalpeter in das Silbersalz übergeführt; dieses ergab bei der Analyse 27.012 pCt. C, 2.08 pCt. H und 49.747 pCt. Ag; während die Formel $AgC_4H_4(CN)O_2$ 27.52 pCt. C, 1.80 pCt. H und 49.541 pCt. Ag verlangt.

Um die Cyancrotonsäure darzustellen wurde das Kalisalz mit Salzsäure übersäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine sauerreagirende, allmälig krystallinisch werdende Masse, die sich nicht wieder in Aether löst, und leicht als das saure Ammoniaksalz der zweibasischen Säure $C_3H_4.(CO.OH)_2$ erkannt wurde, entstanden aus der Cyancrotonsäure durch Wasseraufnahme nach der Gleichung:



$$C_3H_4\begin{matrix}CN\\CO.OH\end{matrix} + 2H_2O = C_3H_4\begin{matrix}CO.ONH_4\\CO.OH.\end{matrix}$$

Hr. Dunin v. Wasowicz fand 40.05 pCt. C, 6.6 pCt. H und 9.67 pCt. N. Die Formel des sauren Salzes verlangt 40.81 pCt. C, 6.1 pCt. H und 9.52 pCt. N.

Aus diesem sauren Ammoniaksalz wird die zweibasische Säure, wir nennen sie, um ihre Entstehung aus der Crotonsäure und ihre Isomerie mit den bekannten — aconsäuren auszudrücken, Crotaconsäure, leicht durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether rein erhalten. Wir haben sie ausserdem direct aus dem cyancrotonsaurem Kali durch Zersetzen theils mit Kali, theils mit Salzsäure dargestellt; doch ist die letztere Methode, durch Kochen mit Salzsäure die Umsetzung der Cyangruppe zu bewirken, nicht empfehlenswerth, da dabei leicht eine chlorhaltige Säure, offenbar ein Additionsprodukt von Crotaconsäure und Salzsäure, erhalten wird.

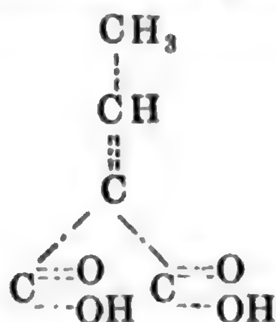
Von den Salzen der Crotaconsäure haben wir keines als besonders charakteristisch gefunden. Das Silbersalz, durch doppelte Umsetzung aus dem neutralen Kalisalz mit Silbersalpeter als weisser Niederschlag erhalten, ergab Hrn. Dunin v. Wasowicz bei den Analysen:

	Gefunden.	Berechnet für $Ag_2.C_5H_4O_4$
C	17.287 pCt.	17.44 pCt.
H	1.254 -	1.16 -
Ag	62.814 -	62.79 -

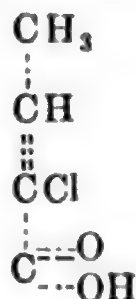
Die Säure selbst ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte bis jetzt nur in kleinen, undeutlichen Krystallen erhalten werden, deren

Schmelzpunkt bei 119° C. liegt; (doch geben wir letztere Zahl nur unter Vorbehalt). Beim Erhitzen über 130° C. erleidet sie Zersetzung; es entwickelt sich Kohlensäure in beträchtlichen Mengen und zugleich entsteht eine flüchtige Säure, die ein in Wasser lösliches Silbersalz von der Zusammensetzung des crotonsauren Silbers liefert. Durch diese Reaction ist unsere Säure definitiv als von der Itacon-, Mesacon- und Citraconsäure verschieden characterisirt. — Wir haben auch die Bromwasserstoff-Addition mit der Crotaconsäure ausgeführt und dabei eine Brombrenzweinsäure erhalten, die ebenfalls von den von Fittig (Diese Ber. IX, 1192) aus der Itacon-, Citracon- und Mesacon-Säure erhaltenen Brombrenzweinsäuren verschieden ist. Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung leicht in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 141° C. schmelzen. Ihre Analyse ergab Hrn. v. Wasowicz 28.27 pCt. C, 3.65 pCt. H, 38.4 pCt. Br. Die Formel $C_5H_7BrO_4$ verlangt 28.43 pCt. C, 3.31 pCt. H, 37.9 pCt. Br.

Unsere nächste Aufgabe wird es sein, diese Brombrenzweinsäure in die ihr entsprechende Brenzweinsäure überzuführen. Wird dabei, wie nach der leichten Spaltbarkeit unserer Crotaconsäure in Kohlensäure und Crotonsäure zu erwarten steht, die von Wislicenus als Aethylmalonsäure bezeichnete Modification der Brenzweinsäure, die ja auch so leicht in Kohlensäure und Buttersäure zerfällt, erhalten, so ist damit für die Crotaconsäure die Struktur:

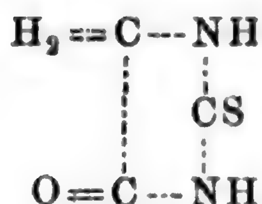


und für die Chlorcrotonsäure nachgewiesen, dass in ihr das Chloratom und die Carboxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom angelagert sind, entsprechend der Formel:



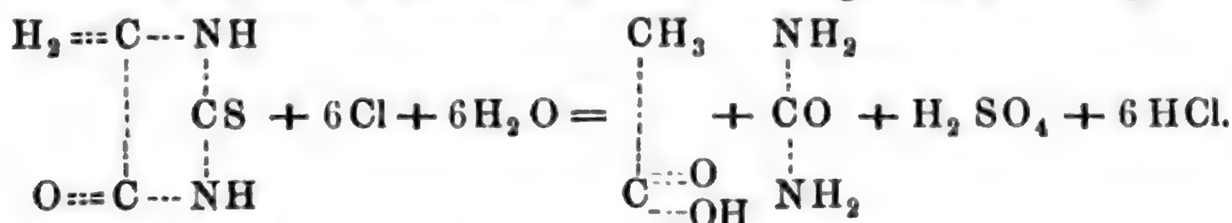
XLI. Zur Kenntniss des Sulfhydantoïns.

Wenn man, wie das jetzt ja wohl allgemein angenommen wird, das Sulfhydantoïn als ein einfaches Substitutionsprodukt des Sulfoharnstoffs betrachtet, entsprechend der Formel:



so legt sich die Frage nahe, ob und in wie weit durch den Eintritt der Gruppe C_2H_2O für zwei Wasserstoffatome eine Aenderung in der Reactionsfähigkeit des Moleküls bedingt wird. — In erster Linie schien es mir von Interesse, zu untersuchen, ob das Sulfhydantoïn noch in gleicher Weise, wie ich es früher für den Sulfoharnstoff nachgewiesen habe, fähig ist, Halogene und Halogenverbindungen zu addiren. — Die Versuche, die ich darüber in Gemeinschaft mit Hrn. Neuhöffer ausgeführt habe, haben zu dem unerwarteten Resultate geführt, dass es nicht der Fall ist.

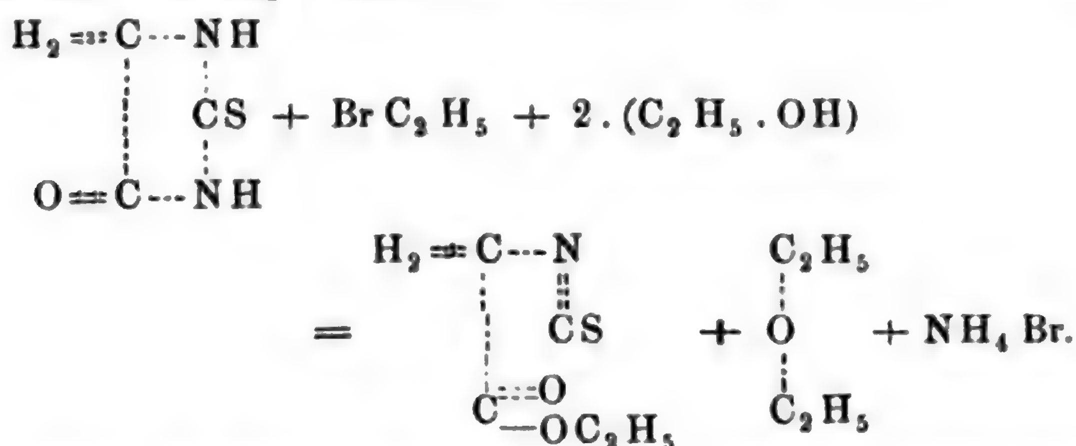
Wir haben, um das Chloradditionsprodukt zu erhalten, genau die früher von mir und Rimbach für den Sulfoharnstoff (vergl. Lieb. Ann. 179, 144) beschriebene Methode befolgt. Nachdem in ein breiartiges Gemenge von fein vertheiltem Sulfhydantoïn und Wasser unter gutem Abkühlen einige Zeit Chlorgas eingeleitet war, waren die Sulfhydantoïnkrystalle vollständig verschwunden. Allein bei fortgesetztem Einleiten des Gases entstand keine andere Ausscheidung als die von auskrystallisirendem Chlorhydrat; nach dem Entfernen aus der Kältemischung wurde die Flüssigkeit bald vollkommen klar, und nachdem sie durch Stehen über Kalk in niederer Temperatur vom freien Chlor befreit war, enthielt sie Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure und Harnstoff, während alles Sulfhydantoïn zersetzt war. Es geht also daraus hervor, dass dieses unter Umständen, unter denen der Sulfoharnstoff ein krystallisirtes Chloradditionsprodukt bildet, schon vollständig zersetzt wird, wie es scheint, im Sinne der folgenden Gleichung:



Oxalsäure war unter diesen Umständen nicht gebildet.

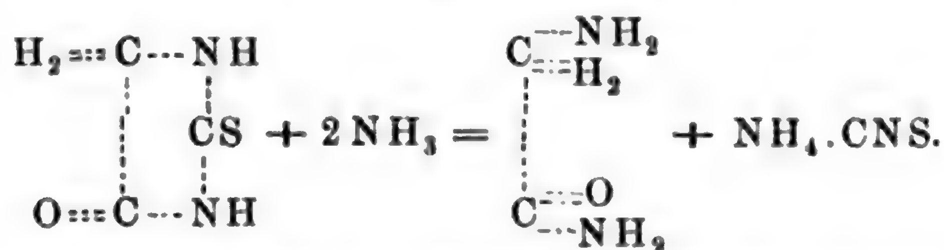
Da das Studium über die Einwirkung von Brom auf Sulfhydantoïn schon von anderer Seite in Angriff genommen ist, beschränken wir uns darauf zu erwähnen, dass wir auch mit ihm kein Additionsprodukt erhalten konnten. Die Zersetzung scheint ähnlich, wie oben für Chlor angegeben, zu verlaufen, nur war kein Harnstoff nachzuweisen, der wohl deshalb weiter in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen war, weil wir nicht bei so niederer Temperatur arbeiteten, sondern das Brom, unter einer Glocke verdunstend, allmälig zur Einwirkung brachten.

Bromaethyl wirkt in der Kälte auf Sulfhydantoïn nicht ein. Wir sind daher wie für die Darstellung des Bromaethyl-Sulfoharnstoffs (vergl. Lieb. Ann. 179, 145) verfahren. Schmilzt man Sulfhydantoïn und Bromäthyl (zu gleichen Mol.) mit der 5—6 fachen Menge Alkohol in Röhren ein, so ist, um Umsetzung zu bewirken, eine Temperatur von 130—140° C. zu geben nöthig; dann erhält man aber kein Additionsprodukt, sondern beim Erkalten des Röhreninhaltes scheidet sich Bromammonium ab und als weiteres Hauptprodukt der Reaction ist Senfölessigsäureäther entstanden. Da wir durch fractionirte Destillation der alkoholischen Lösung Aethyläther (C_2H_5—O—C_2H_5) darstellen konnten, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sich der Alkohol bei der Umsetzung betheiligt, und dass dieselbe nach folgender Gleichung verläuft:



Ganz glatt verläuft die Reaction nie, sondern beim Oeffnen der Röhren ist stets der penetrante Geruch von Mercaptan wahrzunehmen. Allein dieser Körper, der übrigens meist nur in geringer Menge auftritt, rührt von einer secundären Zersetzung der Senfölessigsäure her, die nach dem Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr stets denselben Geruch entwickelt.

Endlich habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Neuhöffer auch die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Sulfhydantoïn studirt. Dieselbe verläuft in der gewünschten Weise nach der Gleichung:



Allein es gelingt nicht, sie glatt auszuführen derart, dass die berechneten Mengen von Amidoessigsäureamid erhalten werden; und das rührt wohl daher, dass die Reaction erst bei etwa 130° C. erfolgt, dass aber bei einer geringen Steigerung der Temperatur weitergehende oder eine andere Zersetzung eintritt, in Folge deren dann grössere Mengen von kohlensaurem Ammoniak gebildet werden.

Vom Glycocollamid haben wir das salzsaure Salz und ebenso eine schön krystallisirende Platinchlorid-Verbindung dargestellt und untersucht, über die ich ausführlicher a. a. O. in Bälde berichten werde.

Freiburg, den 24. April 1877.

---

210. C. Neubauer: Quantitative Bestimmung der Dextrose neben der Levulose auf indirectem Wege.

(Eingegangen am 25. April.)

Bekanntlich findet man den Gehalt an Zucker in einem Liter Flüssigkeit auf optischem Wege nach der Formel

$$C = A \frac{\alpha}{L}$$

worin A die Drehungsconstante des fraglichen Zuckers, α den beobachteten Ablenkungswinkel und L die Länge der Beobachtungsröhren bedeutet.

Setzen wir in dieser Formel C = 10, so erlaubt dieselbe auch den Drehungswinkel α für eine Lösung zu berechnen, die im Liter 10 Gr. Zucker, also 1 pCt. enthält. Für die Levulose, deren specifische Drehung gewöhnlich bei 15° C. zu 106 und deren Drehungsconstante zu 943.4 angenommen wird, ergiebt sich mithin der Drehungswinkel für eine einprocentige Lösung, wenn man in einer 100 Mm. langen Röhre beobachtet, nach der folgenden Rechnung:

$$10 = 943.4 \frac{\alpha}{100}$$

$$\alpha = \frac{10}{9.434}$$

zu $\angle$ 1.06.

Eine einprocentige Lösung von Levulose bewirkt also eine Drehung von — 1.06°, wenn in 100 Mm. langer Röhre bei gelbem Licht beobachtet wird, woraus sich leicht die Drehungswinkel für jede beliebige Concentration berechnen lassen. In derselben Weise findet man den entsprechenden Drehungswinkel für eine einprocentige Lösung von Dextrose nach der Formel:

$$10 = 1773 \frac{\alpha}{100}$$

$$\alpha = \frac{10}{17.73}$$

zu 0.564°, wenn in 100 Mm. langer Röhre beobachtet wird und wenn die specifische Drehung der Dextrose zu 56.4 und die Drehungsconstante derselben zu 0.773 nach Hoppe-Seyler[1]) für gelbes Licht annimmt.

---

[1]) Zeitschrift analyt. Chemie, Bd. 14, p. 303.

Hat man demnach in einer Flüssigkeit, die Levulose und Dextrose gleichzeitig enthält, z. B. im Weinmost, auf chemischem Wege die Gesammtmenge des Zuckers bestimmt und ausserdem den Drehungswinkel dieser Flüssigkeit in 100 Mm. langer Röhre für gelbes Licht festgestellt, so genügen diese Daten, um die vorhandenen Mengen von Levulose und Dextrose nach der Methode der indirecten Analyse zu finden.

Angenommen, man habe den Zuckergehalt eines Mostes zu 20 pCt. nach Fehling gefunden, so würde diesem Zuckergehalte, wenn allein Levulose vorhanden wäre, nach obiger Formel eine Drehung von — 21.2° zukommen. Da der gefundene Drehungswinkel stets weniger betragen wird, sobald Levulose und Dextrose gleichzeitig vorhanden sind, so muss eine Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Dextrose der Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Drehungswinkel entsprechen.

Die Berechnung ergiebt sich einfach aus Folgendem. Die Differenz der Drehungsconstanten der Levulose und der Dextrose verhält sich zu der Drehungsconstante der Dextrose, wie sich die zwischen dem berechneten und dem gefundenen Drehungswinkel bestehende Differenz zu der vorhandenen Menge von Dextrose verhält.

Führen wir diese Rechnung unter Zugrundelegung folgender bisher gebräuchlichen Grössen aus:

Specifische Drehung der Levulose . . . . = — 106
Drehungsconstante der Levulose . . . . = 943.4
Specifische Drehung der Dextrose . . . . = + 1773
Differenz zwischen der Drehungsconstante der Levulose
und der Dextrose = (— 943.4) + (+ 1773) . . . = 2616.4

so ergiebt sich in beliebigen Mengen von Dextrose und Levulose die vorhandene Menge der ersteren nur mit annähernder Richtigkeit. Dasselbe ist der Fall, wenn wir mit Beibehaltung der angegebenen Werthe für die Levulose, für die Dextrose neuere von Tollens[1]) ermittelte Werthe, (spec. Drehung 51.1 und Drehungsconstante 1883.3) in die Rechnung einführen.

Da auch in diesem Falle die berechneten Mengen von Dextrose nur annähernd richtig sind, die Bestimmungen von Tollens über die der Dextrose zukommenden Werthe aber keinen Zweifel mehr lassen, so kann das mangelhafte Resultat der Rechnung nur in den für die Levulose angenommenen Werthen (spec. Drehung — 106 und Drehungsconstante 943.4) seinen Grund haben.

Durch wiederholte Bestimmungen fand ich denn auch, und zwar aus der verschiedenen Drehung des Invertzuckers, mit Zugrundelegung der von Tollens für die Dextrose ermittelten Werthe, dass der Levu-

[1]) Diese Berichte IX, S. 487.

lose nicht die specifische Drehung von — 106, sondern nur von — 100 für gelbes Licht zukommt, und mithin ihre Drehungsconstante nicht zu 943.4, sondern zu 1000 bei 14° C. angenommen werden muss.

Mit Zugrundelegung dieser Werthe:

Spec. Drehung der Dextrose	+ 53.1
Drehungsconstante der Dextrose	1883.3
Spec. Drehung der Levulose	— 100
Drehungsconstante der Levulose	1000
Differenz zwischen der Drehungsconstante der Dextrose und der der Levulose (+ 1883.3) + (— 1000)	= 2883.3

berechnen sich die folgenden Drehungswinkel für 1- bis 9 procentige Lösungen beider Zuckerarten und zwar für 14° C. in 100 Mm. langer Beobachtungsröhre:

		Levulose.	Dextrose.
1 pCt.	Entsprechender Drehungswinkel . . .	— 1.00°	+ 0.531°
2 -	- - . . .	— 2.00°	+ 1.062°
3 -	- - . . .	— 3.00°	+ 1.593°
4 -	- - . . .	— 4.00°	+ 2.124°
5 -	- - . . .	— 5.00°	+ 2.655°
6 -	- - . . .	— 6.00°	+ 3.186°
7 -	- - . . .	— 7.00°	+ 3.717°
8 -	- - . . .	— 8.00°	+ 4.248°
9 -	- - . . .	— 9.00°	+ 4.779°

Nehmen wir hiernach z. B. an, ein Most enthalte 8.6 pCt. Levulose und 6.4 pCt. Dextrose, zusammen also 15 pCt. Zucker; wäre diese ganze Zuckermenge als Levulose vorhanden, so hätte ein Drehungswinkel dieses Mostes in 100 Mm. bei 14° C. nach obiger Tabelle — 15° betragen müssen, während er, der Mischung entsprechend, nur zu (— 8.6) — (+ 3.398) = — 5.202° gefunden wird. Es muss demnach eine der Differenz zwischen dem berechneten Drehungswinkel und dem gefundenen

$$(-15) - (-5.202) = -9.798^{\circ}$$

entsprechende Menge von Dextrose vorhanden sein.

Diese entsprechende Menge Dextrose ergiebt sich nun aus folgender Rechnung: Die Differenz der Drehungsconstanten der Levulose und der Dextrose (2883.3), verhält sich zu der Drehungsconstante der Dextrose (1883.3), wie sich die zwischen dem berechneten und dem gefundenen Drehungswinkel findende Differenz — 9.798° zu der vorhandenen Menge von Dextrose verhält.

$$2883.3 : 1883.3 = 9.798 : x.$$
$$x = 0.65\ 317 \times 9.798.$$
$$x = 6.4 \text{ pCt.}$$

Ueber das Nähere dieser indirecten Bestimmungsmethode, über ihre Verwerthung zum Verfolg der Veränderungen, welche der Rohr-

zucker während der Gährung erleidet, sowie über den Gehalt der Trauben und Moste an Dextrose und Levulose in verschiedenen Vegetationsprodukten werde ich demnächst ausführlich berichten.

Wiesbaden, den 23. April 1877.

211. A. P. N. Franchimont: Ueber den Gefrierpunkt des Aethyläthers.

(Eingegangen am 26. April.)

Im Anfang dieses Jahrhunderts haben Fourcroy und Vauquelin angegeben, der Aether solle bei —31° C. anfangen zu krystallisiren in langen, glänzenden, weissen Blättchen und bei —44° C. eine vollständig feste, weisse, krystallinische Masse bilden. Nun war offenbar der Aether, mit dem sie experimentirten, kein reiner, denn man braucht nur die befolgte Darstellungsweise nachzuschlagen, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass er wenigstens Wasser enthalten haben muss.

Später haben dann auch Thénard und Mitschell gezeigt, dass reiner Aether diese Eigenschaft nicht besitzt; Ersterer giebt an er gefriere nicht bei —50° C., Letzterer er bleibe selbst bei —99° noch flüssig. Wahrscheinlich haben Kolbe und Kekulé diese letzte Angabe für richtig gehalten, denn Kolbe sagt in seinem Lehrbuch der Aether bleibt selbst bei —100° C. noch flüssig und Kekulé giebt gar nichts an. Während z. B. Berzelius, Gmelin und das Fehling-'sche Handwörterbuch beide Angaben anführen, findet man bei Gerhardt in seinem Lehrbuch, in Würtz Dictionnaire, in Watt's Dictionary, in der Enciclopedia chimica und vielen anderen Werken dreist den Gefrierpunkt —31° C. als Eigenschaft des reinen Aethers angeführt, und ist vielleicht aus diesen Büchern in die neuesten kurzen Lehrbücher und Grundrisse, wie ausgezeichnet sie auch in mancher anderen Hinsicht sind, mit übergegangen. Obgleich wir nun schon daran gewöhnt sind, dass viele Körper ihre zuverlässigsten Merkmale, wie Schmelz- und Siedepunkte, von Jahr zu Jahr um einige Grade ändern, so ist hier der Unterschied doch sehr beträchtlich und habe ich es desshalb nicht für unnütz gehalten, diese Angaben zu prüfen, wiewohl Jeder der Versuche mit dem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether entweder selbst angestellt oder angesehen hat, wahrgenommen haben wird, dass der Aether dabei flüssig bleibt.

Ich habe nun vollständig reinen und wasserfreien Aether in dünnwandige Glasröhren von verschiedenem Durchmesser gebracht und anfangs mit Korken, später mit Trockenröhren geschlossen. Die so beschickten Röhren wurden mit Hülfe der Carré'schen Eismaschine, welche etwa drei Stunden hintereinander die Temperatur unter —40° C.

erhält, während zwei Stunden abgekühlt und hin und wieder geschüttelt. In den mit Korken verschlossenen Röhren zeigten sich einzelne sehr kleine, weisse Flocken als die Temperatur auf —45° C. gesunken war; da ich die beim Abkühlen durch den Kork eintretende feuchte Luft als die Ursache betrachtete, habe ich bei den ferneren Versuchen die Röhren mittelst Trockenröhren geschlossen, wonach diese Erscheinung sich nicht mehr zeigte. Der Aether blieb bei dieser Temperatur anscheinend ebenso dünnflüssig wie bei gewöhnlicher und zeigte keine Spur von Krystallisation. Schliesslich habe ich eine dieser Röhren, welches noch —40° C. zeigte, in ein breiiges Gemisch von fester Kohlensäure und Aether gestellt, umgerührt und geschüttelt, aber auch jetzt, obgleich die Temperatur jedenfalls niedriger als —80° C. gewesen sein muss, blieb der Aether dünnflüssig und zeigte keine Spur von Krystallisation.

Ich glaube somit durch diese Versuche die Angaben von Thénard und Mitschell bestätigt zu haben.

Was nun die älteren Angaben von Fourcroy und Vauquelin anbelangt, kann ich auch diese theilweise wenigstens bestätigen. Als ich gewöhnlichen Aether, der also Alkohol und Wasser enthält, auf —31° C. und niedriger abkühlte, bildeten sich weisse Flocken, die aber, einmal entstanden, sich nicht vermehrten. Dasselbe war der Fall als ich Aether, der durch mehrmaliges Schütteln mit grossen Quantitäten Wasser und nachheriges Abdestilliren von Alkohol befreit, aber mit Wasser gesättigt war, anwendete, auch hier bildeten sich die Krystalle, die theilweise als weisse Flocken in der Flüssigkeit schweben, theilweise an den Glaswänden haften. Als ich den alkoholfreien Aether mittelst Chlorcalcium trocknete, war die Temperatur, bei welcher sich die Krystalle zu bilden anfingen, schon bedeutend niedriger und auch ihre Menge war viel geringer. Dieselbe Erfahrung machte ich beim Anwenden des durch geschmolzenes kohlensaures Kali getrockneten alkoholfreien Aethers. Die Temperatur, bei der sich die Krystalle bilden, liegt also um so niedriger und ihre Menge ist desto geringer je weniger Wasser im Aether enthalten ist. Die Wassermenge ist grösser beim alkoholhaltigen als beim alkoholfreien Aether.

Die Bildung der Krystalle kann ich also bestätigen, aber ich glaube nicht, dass es Aether-, sondern dass es Eiskrystalle sind.

Das vollständige Festwerden bei —44° C. zu einer krystallinischen Masse habe ich nie beobachten können, hätte ich das gesehen, so wäre daraus vielleicht auf die Existens eines Aetherhydrats bei niedriger Temperatur zu schliessen gewesen.

Jetzt kann also mit Bestimmtheit gesagt werden, reiner Aether gefriert nicht bei uns zugänglichen Temperaturen, wie die in fester Kohlensäure und Aether.

Leiden, 22. April 1877.

212. R. Nietzki: Ueber Paradiamidotoluol und das daraus entstehende Toluchinon.

(Eingegangen am 26. April.)

Griess und Martius haben gezeigt, dass das Amidoazobenzol bei Reduction mit Zinn und Salzsäure in Anilin und β-Phenylendiamin übergeführt wird. In gleicher Weise gelang es, aus dem von mir in der letzten Nummer dieser Berichte beschriebenen Orthoamidoazotoluol das entsprechende Toluylendiamin zu erhalten.

Behandelt man das Orthoamidoazotoluol in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure, so löst es sich unter geringer Wärmeentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit.

Das lästige Ausfällen mit Schwefelwasserstoff lässt sich hier wie in ähnlichen Fällen umgehen, wenn man einen zur Lösung des Zinnoxydulhydrats genügenden Alkaliüberschuss hinzufügt, und die Base aus der Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt. Man trocknet die ätherische Lösung über festem Kalihydrat, und erhält nach abdestilliren des Aethers die Base in flüssiger Form. Wurde das so erhaltene Basengemisch einer fractionirten Destillation unterworfen, sie ging zwischen 188 und 200° reines Orthotoluidin über, dann stieg das Quecksilber rasch auf 270° und zwischen 270—280° destillirte ein dickflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrte.

Durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol wurden farblose, rosettenartig gruppirte Tafeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 64° C. (uncorr.) zeigten.

Die Analyse des Körpers bestätigte die Formel $C_7 H_6 (N H_2)_2$.

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C	68.85	69.12	68.76
H	8.20	8.56	8.55
N	22.93	—	—
	100.00.		

Der Siedepunkt der Base liegt gegen 280° C. Für eine genauere Bestimmung fehlte mir noch das Material.

Der Körper löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwierig in kaltem, leichter in heissem Benzol. Im trocknen Zustande ist er völlig luftbeständig, die wässrige Lösung färbt sich an der Luft jedoch schnell roth und setzt eine braune, amorphe Substanz ab.

Mit Säuren bildet die Base gut krystallisirbare Salze, von denen das Chlorhydrat näher untersucht wurde. Dieses scheidet sich aus der heissen, mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung beim

Erkalten in Gestalt feiner, perlmutterglänzender Blättchen aus. Es löst sich leicht in Wasser, sehr wenig in concentrirter Salzsäure.

Im Vacuum getrocknet entspricht es der Formel $C_7 H_{10} N_2 (HCl)_2$.

	Theorie.	Versuch.
Cl	36.41	36.64.

Die Salze dieser Base zeigen ein sehr characteristisches Verhalten gegen oxydirende Agentien. Fügt man zu ihrer Lösung etwas Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Braunstein etc., so tritt momentan eine prachtvoll grüne Farbenreaction ein, die bei einem Ueberschuss der Oxydationsmittels bald in ein schmutziges Roth übergeht. Platinchlorid wirkt in ähnlicher Weise, und es gelang daher nicht, ein Platindoppelsalz darzustellen.

Es waren bis dahin drei Toluylendiamine bekannt.

Das eine davon wurde von Hrn. A. W. Hofmann in den hochsiedenden Anilinölen aufgefunden, die beiden andern stellten Beilstein und Kuhlberg [1]) aus den betreffenden Nitrotoluidinen dar.

Von letztgenannten Autoren wird das erstere als Meta- Para-, die beiden andern als Para- Ortho- und Metaorthotoluylendiamin bezeichnet.

Die vorliegende Base ist in so fern von Interesse, als sie sich durch Oxydationsmittel leicht in das bisher noch nicht bekannte Toluchinon überführen lässt. Die Amidogruppen stehen hier also zu einander in der Parastellung und der Körper ist das wahre Homolog von Hofmann's β-Phenylendiamin. Da nach Kékule's Benzoltheorie nur ein derartiger Körper möglich ist, und das von Beilstein und Kuhlberg in Anwendung gebrachte Nomenclaturprincip hier kaum eine passende Bezeichnung zulässt, schlage ich für die vorliegende Substanz den Namen Paradiamidotoluol vor.

Toluchinon. Behandelt man eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Paradiamidotoluols mit Braunstein, Kaliumbichromat oder einem Ferrisalz, so tritt für's erste die erwähnte grüne Reaction auf. Beim Erhitzen verschwindet dieselbe, und bei der Destillation gehen mit den Wasserdämpfen gelbe, stechend riechende Oeltropfen über, die sich in der Vorlage zu einer Krystallmasse von derselben Farbe verdichten. Braunstein scheint für die Darstellung des Körpers das geeignetste Oxydationsmittel zu sein.

Nachdem die Bildung desselben aus dem reinen Diamidotoluol constatirt war, habe ich das bei Reduction des Azokörpers erhaltene Basengemisch direct der Oxydation unterworfen.

Auch durch Behandlung des Amidoazotoluols mit Braunstein und Schwefelsäure konnte das Toluchinon erhalten werden. Die Reaction verläuft hier jedoch weniger glatt, und die Ausbeute ist demnach ge-

[1]) Annal. Chem. und Pharm. 158. S. 350.

ringer. Das Toluchinon zeigt mit dem gewöhnlichen Chinon viel Aehnlichkeit. Es bildet goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen von demselben charakteristischen Geruch, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Aus letzterer Lösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch ab. Alkohol und Aether lösen es mit der grössten Leichtigkeit. Die goldgelbe, wässrige Lösung wird durch Alkalien intensiv braunroth gefärbt. Der Schmelzpunkt liegt bei 67° C. (uncorr.). Die Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten, und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

	Theorie. $C_7H_6O_2$	Versuch.
C	68.85	69.07
H	4.93	5.32
O	26.22	—
	100.00.	

Durch Behandlung mit reducirenden Agentien wird das Toluchinon leicht in das

Hydrotoluchinon

übergeführt.

Am vortheilhaftesten behandelt man das in Wasser suspendirte Chinon so lange mit schwefliger Säure bis eine farblose Lösung entsteht, engt diese durch Verdampfen etwas ein, und schüttelt mit Aether aus. Nach Verdunsten des Letztern restirt das Hydrochinon in Gestalt einer meist schwach bräunlich gefärbten Krystallmasse.

Zur weitern Reinigung wurde es in heissem Benzol gelöst, aus welchem es sich beim Erkalten in Gestalt breiter, farbloser Krystallnadeln ausschied.

Das Hydrotoluchinon schmilzt bei 124° C. (uncorr.). Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es theilweise unzersetzt. Es löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Formel $C_7H_8O_2$

	Theorie.	Versuch.
C	67.74	67.44
H	6.45	6.84
O	25.80	—
	100.00.	

Durch oxydirende Agentien wird daraus das Chinon leicht zurückgebildet. Auch hier tritt ein dem Chinhydron analoges Zwischenprodukt auf.

Mischt man eine wässerige Lösung des Chinons mit der äquivalenten Menge des gleichfalls in Wasser gelösten Hydrochinons, so

entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, aus welcher jedoch selbst bei längerem Stehen nichts auskrystallisirt. Durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der Letztern, erhält man das Chinhydron jedoch als ein Conglomerat von feinen, fast schwarzen Nadeln, welche, im durchfallenden Lichte violett, im reflectirten einen gelblichen Metallschimmer zeigen. Die Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 52° C. liegt, löst sich ziemlich leicht mit braungelber Farbe in Wasser. Die ätherische Lösung ist hellgelb gefärbt.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

213. Ernst Schmidt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 27. April.)

I. Zur Kenntniss der flüchtigen Säuren des Crotonöls von J. Berendes.

Als Säuren des Crotonöls waren früher von Schlippe [1]) neben Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Myristicinsäure, die Croton-, Angelica- und Oelsäuren bezeichnet worden, während Geuther und Fröhlich [2]) in der Mutterlauge der Crotonseife die Gegenwart von Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Tiglinsäure darthaten. In Bezug auf letzteren Körper sprachen sie die Vermuthung aus, dass es möglich sei, dass er mit der von Frankland und Duppa [3]) dargestellten Methylcrotonsäure identisch sei.

Um letztere Frage zu entscheiden habe ich Hrn. Johannes Berendes veranlasst beide Säuren darzustellen und sie in ihren Eigenschaften zu vergleichen und bin ich nach nachstehender Zusammenstellung zu der Ueberzeugung gelangt, dass beide Körper in der That identisch sind.

Beide Säuren scheiden sich aus wässriger Lösung bei freiwilliger Verdunstung in farblosen, tafelförmigen Krystallen von eigenthümlichem, benzoëartigem Geruch ab. Die Krystallform, Winkel, sowie die optischen Eigenschaften lassen keine Verschiedenheiten erkennen. — Der Schmelzpunkt beider Körper liegt bei 64°, der Siedepunkt bei 196—197° (uncorr.).

Die Kalksalze krystallisiren in blättrigen, zu Warzen gruppirten Massen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, die über Schwefelsäure nicht abgegeben werden.

Die Barytsalze enthalten 4 Mol. Krystallwasser, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise entweichen. Die Krystall-

---

[1]) Annal. d. Chem. 105, 1.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 6, 549.
[3]) Annal. d. Chem. 136, 9.

form ist ähnlich dem Kalksalz, und sind die Blättchen häufig besser ausgebildet.

Die Silbersalze sind krystallinische, weisse Niederschläge. Die Aethyläther sieden beide bei 154—156°. Besondere Verschiedenheiten im Geruch waren nicht zu bemerken.

Kalihydrat lieferte beim Schmelzen mit beiden Säuren Propionsäure und Essigsäure.

Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) zeigte nach 8 Tagen noch keine Einwirkung.

Brom liefert, unter Wasser mit jenen Säuren zusammengebracht, unter Erwärmung schwere ölige Flüssigkeiten, welche unter Wasser sich wochenlang unverändert erhalten. Bringt man jedoch die Mischung nach der Einwirkung über Schwefelsäure, so erstarren die Tropfen zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche nach der Analyse als Dibromvaleriansäure (Dibrommethyläthylessigsäure) zu betrachten ist. Methylcrotonsäure und Tiglinsäure zeigen hierbei ein ganz analoges Verhalten; der Schmelzpunkt der aus beiden erhaltenen Bromverbindungen wurde bei 82—83° gefunden. Fittig[1]) fand 83—83.5° für die aus der Tiglinsäure des römischen Kamillenöls in Schwefelkohlenstoff bereitete Bromverbindung; Jaffé[2]) 77°, (aus Angelicasäure). Neben diesen festen Produkten entstehen jedoch in beiden Fällen noch kleine Mengen öliger Flüssigkeit, deren Natur vorläufig nicht untersucht wurde. — Rauchende Jodwasserstoffsäure liefert ebenfalls dieselben Produkte, welche durch die Analyse als Monojodvaleriansäuren (Monojodmethyläthylessigsäure) von Schmelzpunkten 86.5° erkannt wurden.

Jodwasserstoffsäure und amorpher Phosphor führt beide Säuren beim Erhitzen auf 160° in Methyläthylessigsäure vom Siedepunkte 173—175° über, welche übereinstimmend mit den Angaben von Wislicenus[3]) ein unkrystallisirbares Barytsalz lieferten.

Von den höher als die Tiglinsäure siedenden Verbindungen, — das Thermometer steigt allmählig bis über 250°, — ist zunächst eine bei 204° siedende Flüssigkeit untersucht worden, welche bei den Analysen Zahlen lieferte, die scharf mit der Formel $C_6 H_{10} O_2$ übereinstimmen. Es muss jedoch unentschieden bleiben, ob jene Säure mit der Pyroterebinsäure oder der Hydrosorbinsäure zu identificiren ist.

Auch die noch höher siedenden Antheile der flüchtigen Säuren des Crotonöls enthaltene weitere Glieder der Oelsäure und nicht der Fettsäurereihe, jedoch wurden hiervon nur so kleine Mengen erhalten, dass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

---

[1]) Diese Berichte X, 516.
[2]) Annal. d. Chem. 135, 291.
[3]) Diese Berichte VIII, 1036.

Von Säuren der Fettsäurereihe wurden Ameisensäure, Essigsäure und Isobuttersäure (durch das Kalksalz gekennzeichnet) isolirt. Die Analyse des bei 174—175° siedenden Antheils gab in Gestalt des Kalk- und Silbersalzes Zahlen, welche sowohl mit der Formel $C_5 H_{10} O_2$, als auch mit $C_5 H_8 O_2$ übereinstimmten. Eine nähere Untersuchung des in langen Nadeln krystallisirenden Kalksalzes lehrte jedoch, dass in demselben eine molekulare Vereinigung von 1 Mol. valeriansaurem und 1 Mol. tiglinsaurem Calcium vorlag, entsprechend also jenen Salzen, welche neuerdings verschiedentlich beobachtet wurden. Dass die betreffende Valeriansäure als Isopropylessigsäure zu charakterisiren ist, scheint daraus hervorzugehen, dass beim Zusammenbringen von reiner Isopropylessigsäure (aus Isobutylcyanid) mit Tiglinsäure dasselbe Kalksalz in gleicher Krystallform und gleichem Wassergehalt (25—26 pCt.) erhalten wurde.

Eingehendere Mittheilungen über diese Untersuchungen wird Hr. Berendes anderen Ortes machen.

II. Prüfung des Bienenwachses auf Harz.

Bei der in der Neuzeit mehr und mehr überhand nehmenden Verfälschung des gelben Bienenwachses mit Fichtenharz, dürfte es nicht ohne Interesse sein auf eine Modification der Donath'schen Methode [1]) aufmerksam zu machen, welche gestattet, selbst die relativ kleinsten Mengen von Fichtenharz in dem Wachse mit Schnelligkeit und Sicherheit zu entdecken. Die Ausführung ist folgende: 5 Grm. des zu untersuchenden Wachses werden in einem Kolben mit der vier- bis fünffachen Menge roher Salpetersäure (spec. Gew. 1.32—1.33) zum Sieden erhitzt und eine Minute lang darin erhalten; hierauf fügt man ein gleiches Volum kaltes Wasser und unter Umschütteln dann so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Giesst man hierauf die alkalische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachs in ein cylindrisches Gefäss, so besitzt dieselbe bei reinem Wachs nur eine gelbe Farbe, bei Wachs, welches mit Harz verfälscht ist, in Folge der entstandenen Nitroprodukte, dagegen eine mehr oder minder intensive rothbraune Färbung. Da die Methode eine colorimetrische ist, so wird es sich empfehlen gleichzeitig ein notorisch reines Wachs, welches ja in kleinen Quantitäten zum Vergleich leicht zu beschaffen und hierzu aufzubewahren ist, in analoger Weise zu behandeln und wird man dann schon bei dem Kochen mit Salpetersäure beobachten, dass bei harzhaltigem Wachs die Einwirkung eine ungleich heftigere ist als bei dem harzfreien.

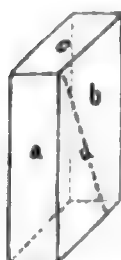
Ein Zusatz von 1 pCt. Colophonium liess sich so noch mit grosser Schärfe erkennen.

---

[1]) Jahresb. d. Fortschr. d. Ch. u. Pharm. 1872, 408.

III. Krystallform des Brucins.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaloïde, war ich in den Besitz schön ausgebildeter Brucinkrystalle gekommen. Da krystallographische Bestimmungen über diese Pflanzenbase nicht vorlagen, übergab ich dieselben Herrn Lüdecke zur Messung, welcher mir hierüber gütigst Folgendes mittheilte:



Das Brucin krystallisirt in nebenstehenden Täfelchen; die Flächen c und a stehen senkrecht zu b; da c und a cylindrisch gekrümmt sind, so konnten die Winkel nicht sehr scharf bestimmt werden, doch fand sich

$$c : b = 89^0 : 91^0 \text{ und}$$
$$a : b = 88^0 : 91^0.$$

c bildet mit a einen Winkel von 132⁰, 32½′ (Mittel aus 23 Messungen); da c und a scharfe, aber in die Länge gezogenen Bilder, wegen ihrer cylindrischen Krümmung gaben, so ist diese Messung genau.

Die Auslöschung d bildet einen kleinen Winkel mit der Kante a/b; es dürfte daher das Brucin im monoklinen System krystallisiren.

Halle a. S., im April 1877, Universitäts-Laboratorium.

---

214. E. Bandrowski: Ueber Acetylendicarbonsäure.
(Eingegangen am 27. April.)

In seinen schönen Untersuchungen über organische Säuren[1]) führt Kékule als Zersetzungsprodukte der Bibrombernsteinsäure resp. bibrombernsteinsaurer Salze an: Monobromäpfelsäure, Monobrommaleinsäure und Weinsäure. Dagegen gelang es ihm nicht, die vierte der möglichen Zersetzungsweisen der Bibrombernsteinsäure, nämlich die nach der Gleichung

$$C_4 H_4 Br_2 O_4 - 2HBr = C_4 H_2 O_4$$

zu realisiren.

Die Säure von der Formel $C_4 H_2 O_4$ würde mehrfaches Interesse darbieten und zwar 1) als eine Säure von höchst merkwürdiger Zusammensetzung. Die Eigenschaften, chemisches Verhalten etc. einer solchen Säure könnte ein ganz interessantes Kapitel in der Geschichte der ungesättigten Verbindungen abgeben. 2) Es war zu hoffen, dass beide Bibrombernsteinsäuren dieselbe Acetylendicarbonsäure liefern werden, was jedenfalls einen gewichtigen Grund zu den schon vorhandenen über die Constitution der Bibrombernsteinsäuren resp. Fumar-

[1]) Ann. Chem. u. Pharm., Supptbd. I, 359.

und Maleinsäure abgeben würde und 3) wäre die neue Säure isomer mit der Mellithsäure und es wäre in Anbetracht der Thatsache, dass Acetylen und einige seiner Abkömmlinge, wie Allylen, unter geeigneten Umständen in entsprechende aromatische Kohlenwasserstoffe sich condensiren — eine analoge Condensation der Acetylendicarbonsäure in die Mellithsäure zu hoffen. —

Dies waren Gründe, die mich auf Veranlassung des Hrn. Radziszewski bewogen, nach dieser Acetylendicarbonsäure von Neuem zu suchen.

Vorerst schien es mir angezeigt zu sein, sich zu vergewissern, ob die Bibrombernsteinsäuren trotz negativer Resultate Kékule's doch nicht ein bequemes Ausgangsmaterial in dieser Untersuchung liefern könnten. Die ersten Versuche zeigten, dass dies wirklich der Fall ist.

Kékule zersetzte immer die bibrombernsteinsauren Salze. Ich schlug einen etwas anderen Weg ein; anstatt bibrombernsteinsaure Salze für sich zersetzte ich sie mit einem Ueberschusse an Base oder direct Bibrom- und Isobibrombernsteinsäure[1]) in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilösung im Verhältnisse von 1 Mol. Säure auf 4 Mol. KHO. Die Reaction ist immer sehr heftig; sie scheint etwas energischer vor sich zu gehen bei der Isobibrombernsteinsäure. Immer setzt sich ein weisser Niederschlag in beträchtlicher Menge am Boden ab, der Alkohol geräth in's Sieden, in welchem er noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhalten wurde. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Alkohol ausgewaschen und die alkoholischen Filtrate zur Trockne abgedampft, wobei ein geringer, krystallinischer Niederschlag hinterblieb. Der Rückstand von der Zersetzung der Bibrombernsteinsäure bestand aus brommaleinsaurem Kali. Durch Auflösen in Wasser, Zersetzen mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Abdampfen der ätherischen Schichte konnte daraus leicht Brommaleinsäure in kleinen, glänzenden Krystallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 135°, wogegen Kékule denselben bei 125° C. fand. Bei der Verbrennung erhielt ich C = 24.45 (H verunglückt) entsprechend der Formel $C_4H_3BrO_4$, welche verlangt C = 24.61 pCt. und H = 1.6 pCt.

Der Rückstand von der Zersetzung der Isobibrombernsteinsäure war überaus gering, so dass seine Natur nicht näher untersucht werden konnte.

In den alkoholischen Laugen war also überhaupt sehr wenig enthalten. Es konnte entweder eine vollständige Zersetzung stattgefunden haben, in welchem Falle der Niederschlag ausser Bromkalium auch kohlensaures Kali enthalten musste oder aber der Niederschlag

[1]) Bibrombernsteinsäure stellte ich aus Fumar- und zuletzt auch aus Bernsteinsäure dar.

enthielt neben Bromkalium auch das Kalisalz der gesuchten Säure. Die erste Vermuthung erwies sich als irrig, denn beim Ansäuern des Niederschlags mit Salzsäure war kein Aufbrausen bemerkbar. Natürlicherweise gewann dadurch die zweite Vermuthung an Wahrscheinlichkeit.

Der gut getrocknete Niederschlag wurde in Wasser aufgelöst und sodann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bald verwandelte sich die Flüssigkeit in eine blendendweisse, breiartige, krystallinische Masse. Beim weiteren Säurezusatze löste sich die Masse wieder vollständig auf. Die Lösung wurde jetzt stark mit Aether geschüttelt, die ätherische Schichte abgehoben und einer langsamen Verdunstung überlassen. Es hinterblieben lange (bis 2 Centimeter) radialförmig oder unregelmässig verwachsene Krystalle. Diese, zwischen Fliesspapier ausgepresst, wurden durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Aether in ganz reinem Zustande erhalten.

Sowohl bei der Zersetzung der Bibrom- wie auch der Isobibrombernsteinsäure resultirte ein und derselbe Körper. In beiden Fällen ist der neue Körper eine Säure, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; zersetzt sich langsam schon bei 100°. Bei 182° ist diese Zersetzung äusserst heftig. Es entwickeln sich reichlich Gase (wahrscheinlich Kohlensäure) und es sublimirt in überaus kleinen Mengen ein krystallinischer Körper. Ferner destilliren einige Tropfen einer stark nach Essigsäure riechenden Flüssigkeit und es hinterbleibt in der Retorte eine schwarze, schwammige Kohle. — Die Säure krystallisirt in beiden Fällen mit 2 Mol. Wasser und kommt ihr ohne Wasser die Formel $C_4 H_2 O_4$ auf Grund folgender Zahlen zu.

Beim Verbrennen gab die entwässerte Säure:

aus Bibrombernsteinsäure	aus Isobibrombernsteinsäure	
C = 41.73	C = 42.46	41.83
H = 1.72	H = 1.89	1.66

Die Formel $C_4 H_2 O_4$ verlangt:

$$C_4 = 42.10$$
$$H_2 = 1.75$$
$$O_4 = 56.15$$

dagegen verlor über Schwefelsäure die Säure:

aus Bibrombernsteinsäure	aus Isobibrombernsteinsäure
24.73 pCt. H_2O	23.00 pCt. H_2O

während die Formel $C_4 H_2 O_4 + 2$ aq 24.00 pCt. H_2O verlangt.

Die Zahlen für den Wassergehalt sind bald zu hoch, bald zu niedrig. Dies erklärt der Umstand, dass die Säure schon an der Luft verwittert, so dass man schwerlich sicher sein kann, ob sie vom Trocknen über Schwefelsäure nicht etwas feucht oder nicht etwas verwittert war.

Es verdient weiter hervorgehoben zu werden, dass die Acetylendicarbonsäure von der Formel $C_4 H_2 O_4 + 2$ aq isomer mit Weinsäure ist. Ein ähnlicher Fall wurde schon von Kékule[1]) erwähnt. Er bezeugt zur Genüge die Rolle und isolirte Stellung des Krystallwassers ausserhalb des Moleküls einer chemischen Verbindung.

Die Ausbeute an der neuen Säure sollte man eine theoretische nennen. Aus je 25 Gr. Bibrombernsteinsäure bekam ich durchschnittlich 7—8 Gr. der Acetylendicarbonsäure (die Theorie verlangt 10.3). An Nebenprodukten mangelte es vollständig, wenn man von den kleinen Mengen der Brommaleinsäure absieht, die eigentlich ein Zwischenglied im Zersetzungsprocesse bildet und sich vielleicht in Acetylendicarbonsäure überführen lassen wird.

Von den Salzen der Acetylendicarbonsäure wurden bis jetzt näher studirt:

Das saure Kalisalz $C_4 O_4 HKa$ bildet kleine, glänzende Krystalle, schwerlöslich in Wasser. Gefunden Ka = 25.09 (die Formel verlangt 25.65).

Das Natriumsalz $C_4 O_4 Na_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron und nachheriges Fällen mit Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Gefunden 28.33 pCt. H_2O und 28.61 pCt. Na (obige Formel verlangt 28.58 pCt. H_2O und 29.11 pCt. Na).

Das Bleisalz $C_4 PbO_4 + H_2O$ entsteht beim Zutröpfeln von Bleiessig zu einer wässerigen Säurelösung. Bildet feine, atlasglänzende Kryställchen; vollständig unlöslich in Wasser. Beim Verbrennen wurde gefunden:

C = 14.05	die obige Formel verlangt	C = 14.24
H = 0.71		H = 0.62
Pb = 61.68		Pb = 61.42.

Das Krystallwasser konnte nicht besonders bestimmt werden, denn schon bei 100° wird das Salz zerlegt.

Salpetersaures Silber bewirkt in sogar verdünnten Säurelösungen einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der anfangs weiss, bald aber, selbst im Dunkeln, mehr und mehr gelb und zuletzt schwarzbraun wird. Die Analyse ergab Zahlen, die für eine weit vorgeschrittene Zersetzung sprachen. Beim Schlagen und Verbrennen detonirt das Silbersalz äusserst heftig.

Ebenso konnte bis jetzt das Zinksalz nicht rein erhalten werden. Es wurde dargestellt durch Zersetzen des kohlensauren Zinks mit Acetylendicarbonsäure und langsames Abdampfen über Schwefelsäure. In der Lauge setzten sich neben einem weisslichen, amorphen Niederschlag prachtvolle, regelmässig ausgebildete Krystalle des Zinksalzes

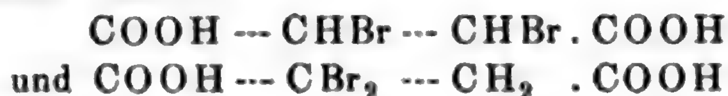
[1]) Ann. Chem. u. Pharm., Supptbd. I., 378.

(meistens die Combination $\infty \bar{P} \infty$, P, ∞ P) ab. Diese Krystalle wurden ausgelesen und für sich untersucht. Sie verwittern sehr leicht an der Luft und scheinen die Formel $C_4 O_4 Zn + 1\frac{1}{2} H_2O$ zu besitzen. Doch stimmten die Zahlen — namentlich für Zn — nicht so genau, um sie für maassgebend anzunehmen.

Die Salze der Acetylendicarbonsäure sind durchgängig leicht zersetzbar, namentlich beim Erwärmen mit Wasser. In welcher Richtung diese Zersetzung stattfindet, ob hier nicht etwa eine Umwandlung zu mellithsauren Salzen vor sich geht, werden wohl weitere Versuche lehren.

Das Verhalten der Acetylendicarbonsäure erinnert in manchen Zügen an das der Weinsäure, so namentlich die Existenz des schwerlöslichen sauren Kalium- und Ammoniumsalzes. Im Uebrigen scheint sie eine wenig beständige Verbindung zu sein. Bis jetzt kann ich nicht angeben, in welcher Weise die Umwandlung der Acetylendicarbonsäure in die Mellithsäure zu vollziehen wäre. Die Einwirkung einer höheren Temperatur scheint hier nicht zum gewünschten Ziele zu führen. Ebenso bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, das nähere Verhältniss zwischen der Acetylendicarbonsäure und Bernsteinsäure zu bestimmen.

Die Thatsache, dass aus beiden Bibrombernsteinsäuren eine und dieselbe Acetylendicarbonsäure resultirt, wird wohl in Anbetracht des schon von Kékule betonten Umstandes, dass beide Bibrombernsteinsäuren durch Wasserstoff in st. nasc. in eine und dieselbe Bernsteinsäure übergehen, als ein endgültiger Beweis für die Constitution der Bibrombernsteinsäuren nämlich:



$$COOH - CHBr - CHBr . COOH$$
und $$COOH - CBr_2 - CH_2 . COOH$$

angesehen werden müssen.

Lemberg, im April 1877, Laboratorium des Hrn. Radziszewski.

---

215. E. Salkowski: Ueber die Entstehung des Phenols im Thierkörper.

(Eingegangen am 29. April.)

In einer vorläufigen Mittheilung vom 25. October vorigen Jahres (diese Ber. IX, 1595) gab ich u. A. an, dass nach Einspritzungen von Indol beim Thier nicht nur Indican, sondern auch Phenol im Harn aufzutreten scheint. Ich hatte gehofft, dass ich Zeit genug gewinnen würde, diese höchst auffallende Beobachtung selbst aufzuklären und machte mich zunächst an die Ausarbeitung eines anderen Theiles der l. c. angeführten Beobachtungen, ohne die obige Frage ganz aus dem

Auge zu verlieren. Ich hielt es indessen für zweckmässig für die weitere Untersuchung das Indol aus Indigo darzustellen und die Versuche nicht eher zu beginnen, als bis ich eine grössere Quantität desselben in Händen hatte. — Inzwischen hat E. Baumann in einer Mittheilung im vorigen Hefte der Berichte festgestellt, dass reines Indol keine Phenol-Ausscheidung bewirkt und dass das von mir beobachtete Auftreten von Phenol im Harn nach Einspritzung von, durch Pankreasverdauung nach Nencki dargestellten, Indol auf den Gehalt desselben an Phenol zurückzuführen ist.

Durch diese Mittheilung sehe ich mich veranlasst, die Resultate, zu denen ich gelangt bin, kurz zu berichten. — Ausgehend von dem von mir constatirten reichlichen Vorkommen von Phenol im Harn des Menschen bei Ileus, habe ich im verflossenen Winter eine grosse Reihe von Darmunterbindungen an Hunden ausgeführt, zum grossen Theil in Gemeinschaft mit Hrn. F. Schmidt aus Mühlheim a. d. R. Der vorher phenolfreie Harn enthält danach regelmässig neben Indican Phenol, etwa von der 24. bis 36. Stunde nach der Operation an, in wechselnder Menge; am meisten nach vorangegangener reichlicher Fütterung. Die grösste Menge, die ein Hund in 24 Stunden entleerte, betrug 0.249 Tribromphenol. Das Phenol ist auch in diesem Falle, den Angaben Baumann's entsprechend, an Schwefelsäure gebunden. Die Menge der gepaarten Schwefelsäure stieg bis über die Hälfte der präformirten; im Maximum war das Verhältniss der gebundenen zur präformirten = 1 : 1.37. Diese hohe Steigerung lässt vermuthen, dass ausser Phenol und Indican noch andere Körper in grösserer Menge auftreten, doch ist dieser Schluss nicht mit Sicherheit zu ziehen, da wir bis jetzt das Zahlenverhältniss zwischen Indigo und Schwefelsäure im Indican noch nicht kennen. —

Durch diese Beobachtungen gewinnt die, nach dem gleichzeitigen Auftreten von Phenol und Indican im normalen Harn der Pflanzenfresser und im Harn des Menschen, schon sehr plausible Anschauung, dass die physiologischen Bedingungen für die Entstehung von Phenol und Indol im Wesentlichen zusammenfallende seien, noch weiter an Wahrscheinlichkeit. Der definitive Nachweis ist jetzt von Baumann durch die Beobachtung der Phenolbildung bei der Pankreasverdauung (resp. Fäulniss) gegeben.

Ob die Pankreasverdauung und die Stagnation des Darminhaltes die alleinigen Bedingungen für das reichliche Auftreten von Phenol im Harn darstellen, erscheint indessen nach pathologischen Beobachtungen zweifelhaft. Jaffe hat schon Indicanreichthum des Harns unter Verhältnissen beobachtet, in denen von einer Stagnation des Darminhaltes nicht die Rede sein kann. Für das Phenol gilt dasselbe: ich habe auch bis jetzt keinen indicanreichen Harn vom Menschen beobachtet, der nicht weit mehr, als normal, Phenol enthalten hätte.

In dieser Beziehung ist vielleicht die Beobachtung von Interesse, dass bei 2 Hunden, die einige Wochen vorher mit Erfolg d. h. unter Auftreten von Phenol, operirt waren, die Phenol-Ausscheidung bei erneuter Darmunterbindung ausblieb, als gleichzeitig eine Gallenfistel angelegt wurde. Ob die Galle auf den Ablauf der Processe im Darm oder die Operation auf den Allgemeinzustand modificirend einwirkt, oder ob die Gallensäuren selbst, deren Molekül sicher zu einem grossen Theil der aromatischen Reihe angehört, das Material für die Phenolbildung darstellen, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Berlin, den 27. April 1877.

Chemisches Laboratorium des pathologischen Instituts.

---

216. L. Claisen: Untersuchungen über organische Säurecyanide.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 29. April.)

Ueber Eigenschaften und Verhalten der aus Benzoylcyanid entstehenden Säure $C_8H_6O_3$.

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich in diesen Berichten [1]) eine kurze Mittheilung über Bildung und Eigenschaften einer neuen aromatischen Säure, die durch gemässigte Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Benzoylcyanid erhalten worden war und in ihrer Zusammensetzung $C_8H_6O_3$ mit der Formel der erwarteten phenylirten Glyoxalsäure $C_6H_5 . CO . COOH$ übereinstimmte. In demselben Hefte [2]) theilten auch Hübner und Buchka — unter Hinweis auf eine mir leider entgangene Notiz in den „Nachrichten von der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen [3])" — mit, dass sie das Studium dieser schon von Strecker versuchten Umsetzung des Cyanbenzoyls wieder aufgenommen hätten und gleichfalls zu einer „Phenoxylsäure" $C_8H_6O_3$ gelangt seien. Gerne würde ich unter diesen Umständen auf eine weitere Bearbeitung der fraglichen Säure verzichtet und meinen Untersuchungen eine andere Richtung gegeben haben; auffallende Verschiedenheiten indess in den Eigenschaften der beiderseits erhaltenen Produkte, liessen mir zunächst eine Fortführung der begonnenen Arbeit, ein eingehenderes Studium und eine bestimmtere Charakterisirung meiner Säure dringend wünschenswerth erscheinen. Eine sorgfältige Wiederholung meiner Versuche und die Darstellung einer Reihe von Derivaten hat denn in der That, wie ich kaum anders erwarten konnte, den durchaus einheitlichen Charakter meiner Säure

---

[1]) Diese Berichte X, S. 429.

[2]) Diese Berichte X, S. 479.

[3]) Jahrgang 1876, S. 680.

ausser Zweifel gesetzt und ihre Verschiedenheit von Hübner's und Buchka's Phenoxylsäure ergeben; vielleicht entspreche ich einem Wunsche der genannten Chemiker, wenn ich durch kurze Mittheilung der bisher gewonnenen Resultate ihnen inige vorläufige Anhaltspunkte zum Vergleiche mit ihrer Säure liefere.

Zur Darstellung der Säure dienten mir diesmal 500 Gr. völlig reinen, constant siedenden und von flüssigen Antheilen sorgfältig befreiten Benzoylcyanids, welches in Portionen von 20—40 Gr. anderthalb Wochen lang der Einwirkung rauchender Salzsäure von 1.19 spec. Gew. überlassen wurde. Dem schon früher geschilderten, sehr langsamen Verlaufe der Reaktion habe ich nichts beizufügen; nachträglich bemerke ich nur, dass in allen Fällen, wo die Reaktion in geschlossenen Gefässen (zugeschmolzenen Röhren) ausgeführt wurde, diese beim Oeffnen einen nicht unbeträchtlichen Druck zeigten, dass die dabei auftretenden Gase in Barytwasser einen Niederschlag bewirkten und somit ein — allerdings nur geringer — Antheil der entstandenen Produkte sich unter Kohlensäureabspaltung weiter zersetzt hatte. Nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben hinterblieb die Säure, noch gemengt mit anderen Produkten, als ein gelblicher, dicker Syrup; derselbe wurde in kohlensaurem Kali gelöst und nach Entfernung eines ungelöst gebliebenen, bittermandelölartig riechenden, harzigen Körpers mit Aether ausgeschüttelt, welcher beträchtliche Mengen einer schön krystallisirenden Verbindung, wahrscheinlich eines amidartigen Zwischenproduktes, aus der alkalischen Lösung aufnahm. Auf nunmehrigem Zusatz von Salzsäure schied sich die Säure als ölförmige Schicht ab; in bereits früher beschriebenen Weise isolirt, stellte sie ein dicköliges Liquidum von gelblicher Farbe dar, das nach längerem Stehen im Exsiccator nahezu vollständig zu einer Krystallmasse erstarrte.

Die Ausbeute kann als eine befriedigende bezeichnet werden; aus den angewandten 500 Gr. Cyanid wurden gegen 400 Gr. der erwähnten syrupförmigen, bis auf einen geringen Rückhalt an Wasser und Aether schon sehr annähernd reinen Säure gewonnen. Von Hübner's und Buchka's Verfahren unterscheidet sich das hier beschriebene wesentlich durch die Anwendung wässeriger Säure und Vermeidung jeglicher Erwärmung, während jene Chemiker sich wasserfreier Säuren und erhöhter Temperaturen bedienten.

Auf die erwähnte Weise erhält man die Säure in Form einer schwach gelblich gefärbten, noch mit etwas Oel getränkten, aus kleinen durcheinander gewachsenen Prismen bestehenden, krystallinischen Masse; seltener scheiden sich aus dem Oel grössere, wohlausgebildete, durch Vorwalten zweier gegenüberliegenden Flächen fast tafelartige, prismatische Krystalle aus. Zur Reinigung genügt es, das anhaftende Oel durch Absaugen und längeres Liegen auf porösen Platten im

Exsiccator zu entfernen; Abpressen ist nicht zu empfehlen, da sich hierbei — sei es durch den Druck, sei es durch Anziehen von Feuchtigkeit — die Säure wieder verflüssigt. Den Schmelzpunkt fand ich bei 60—63°; eine genauere Bestimmung war wegen des schon zwischen 50—60° beginnenden Erweichens nicht ausführbar. Trotz dieses incorrecten Schmelzpunktes lieferten die Analysen stets sehr genau stimmende Zahlen; es scheinen also, ähnlich wie bei der Benzoësäure, selbst geringe Verunreinigungen den Schmelzpunkt in nicht unbeträchtlicher Weise zu beeinflussen. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich die an sich rein weisse Säure hellgelb. In Wasser ist sie ungemein löslich, so dass sie schon mit sehr geringen Mengen desselben zu einer, manchmal schwach getrübten Lösung zerfliesst.

Zur völligen Reinigung der Säure bediente ich mich zweier Wege; einmal verwandelte ich sie in den Aethyläther und diesen durch Verseifung in das Kalisalz; einen anderen Theil führte ich in das reine Silbersalz über. Die aus beiden Salzen abgeschiedenen Säuren zeigten sich untereinander sowohl, als mit der ursprünglichen identisch. Alle hier beschriebenen Produkte wurden analysirt und erwiesen sich durch sehr genau stimmende Zahlen, so wie durch ihr homogenes Aeussere als reine Derivate einer Säure $C_8 H_6 O_3$.

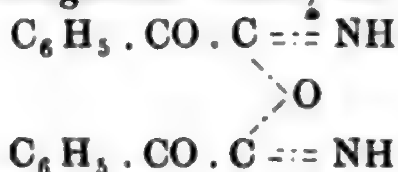
Der Aethyläther, in bekannter Weise durch Sättigen einer alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas gewonnen, stellte ein schwach gelbgrün gefärbtes, angenehm riechendes, in Wasser unlösliches, nahezu völlig bei 250—255° siedendes Liquidum dar. Constanteren Siedepunkt noch zeigte ein durch Destillation im luftverdünntem Raume gereinigtes, unter einem Drucke von 29 Mm. fast in seiner ganzen Menge bei 143—143.5° siedendes Präparat. Der so erhaltene Aether verseifte sich mit alkoholischem Kali momentan unter Abscheidung des in kaltem Alkohol fast unlöslichen Kalisalzes $C_8 H_5 O_3 . K$, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in feinen, flachen, meist concentrisch gruppirten Prismen gewonnen wurde. Versetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit Salzsäure, so scheidet sich die freie Säure als schweres, fast farbloses Oel ab. Die mit Aether aufgenommene, nach dem Verdunsten desselben ölförmig zurückbleibende Säure zeigte genau die früher beschriebenen Eigenschaften, erstarrte im Exsiccator bald krystallinisch und schmolz — gleichfalls nach vorhergehendem geringen Erweichen — bei 65—66°.

Das Silbersalz, $C_8 H_5 O_3 . Ag$, erhält man durch Ausfällen des Kalisalzes mit Silbernitrat als einen weissen, dichten, anscheinend krystallinischen Niederschlag, der sich unter geringer Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in hübschen, kleinen, vier- und sechsseitigen Täfelchen ab. Wässerige Salzsäure zersetzt dieses Silbersalz sogleich unter Abscheidung der Säure als eines schweren Oeles; die in bereits

beschriebener Weise isolirte Säure stimmte in ihrem Schmelzpunkte 65—66° genau mit der vorigen überein.

Von anderen Salzen habe ich bisher nur das Barimsalz untersucht, welches, in kaltem Wasser schwer löslich, aus einer heiss gesättigten Lösung in sternförmig oder halbkugelig vereinigten Prismen herauskrystallisirt, die kein Krystallwasser enthalten.

Diese Thatsachen lassen hinsichtlich des einheitlichen Charakters meiner Säure keinen Zweifel mehr und beweisen ihre völlige Verschiedenheit von Hübner's und Buchka's Phenoxylsäure. Letztere zeigt in mancherlei Beziehung eine, vielleicht rein zufällige Uebereinstimmung mit Mandelsäure; diese schmilzt bei 115° [1]), bildet nach Zinin [2]) ein in farblosen, rhombischen Tafeln krystallisirendes, wasserfreies Barimsalz und stimmt, wie ich mich überzeugt habe, auch in den Eigenschaften ihres Bleisalzes sehr nahe mit der Phenoxylsäure überein. In der That hätte ja die Bildung von Mandelsäure in diesem Falle nichts Ueberraschendes; man braucht nur jenes stickstoffhaltige Zwischenprodukt $C_{16}H_{12}N_2O_3$, dem Hübner und Buchka, wohl ohne zwingenden Grund, die Formel:



geben, als ein Additionsprodukt:

$$C_6H_5 . CO . CN + C_6H_5 . CO . CO . NH_2$$

aufzufassen, um sogleich zu verstehen, wie bei einer Spaltung des Benzoylcyanids in Benzoësäure und Cyanwasserstoff und gleichzeitigem Zerfallen der entstehenden Säure $C_6H_5 . CO . COOH$ in Kohlensäure und Benzaldehyd — dessen Auftreten ja auch von jenen Chemikern constatirt wurde — alle Bedingungen einer Mandelsäurebildung gegeben sind. Von einem eingehenderen vergleichenden Studium glaubte ich indess absehen zu müssen, da die genannten Chemiker eine Fortsetzung und baldige ausführliche Mittheilung ihrer Arbeiten in Aussicht gestellt haben.

Um mir nun auch über die Consitution meiner Säure einige Aufklärung zu verschaffen, habe ich mich zunächst dem Studium ihrer Reductionsprodukte zugewandt. Natriumamalgam wirkt — anfangs unter Erwärmung — auf eine verdünnte Lösung der Säure ein und führt sie in Mandelsäure über. Energischer reducirend wirkt Jodwasserstoff; erhitzt man die Säure mehrere Stunden mit einer Jodwasserstofflösung von 1.67 spec. Gewicht und etwas amorphem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, so geht sie in sehr glatter

[1]) Nach O. Müller, Jahresbericht 1873, S. 625; ein im hiesigen Laboratorium bereitetes, sehr reines Präparat zeigte den Schmelzpunkt 117—118°.

[2]) Jahresbericht 1868, S. 627.

Reaction in eine schwer lösliche Säure über, die, durch Lösen in kohlensaurem Natron und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt, alle Eigenschaften reiner Alphatoluylsäure zeigte.

Diese Reactionen scheinen mir für die chemische Natur meiner Säure völlig beweisend; sie charakterisiren dieselbe als eine wahre Ketonsäure und lassen für sie keine andere Constitution zu wie jene, die auch Hübner und Buchka für ihre Phenoxylsäure:

$$C_6H_5 . CO . COOH$$

in Anspruch nehmen.

Im Anschluss an die zur Zeit üblichen Benennungen „Phenylessigsäure" und „Phenylglycolsäure" sei sie vorläufig als Phenylglyoxylsäure bezeichnet.

Bonn, 26. April 1877.

---

217. H. Schröder: Ueber einfache Volumverhältnisse vieler fester organischer Verbindungen.

(Eingegangen am 9. April.)

I. Veranlasst durch die für eine Reihe von Silbersalzen von mir wahrgenommenen Regelmässigkeiten (d. Ber. IX, 1888—90) habe ich mehrere organische Silbersalze dargestellt und auf ihre Dichtigkeit bestimmt. Die Bestimmungen sind in Benzol gemacht, auf Wasser von 4^0 als Einheit bezogen und auf den leeren Raum reducirt nach der in Poggendorff's Annalen Bd. 106, S. 226 und den folgenden von mir angegebenen Methode.

1) Für Silberacetat = $C_2AgH_3O_2$; m = 167, hatte ich gefunden: s = 3.222 bis 3.259; v = 51.3 bis 51.8 (Dichtigkeitsmessungen Seite 15).

2) Silberbutyrat = $C_4AgH_7O_2$; m = 195, stellte ich dar durch Fällung von Silbernitrat mit normal buttersaurem Natrium, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether, und Trocknen über Schwefelsäure im Dunkeln. Ich erhielt:

   s = 2.353 Schröder; v = 82.9.

3) Isovaleriansaures Silber = $C_5AgH_9O_2$; m = 209. Ich stellte es dar durch Fällen von Silbernitrat mit isovaleriansaurem Natrium, copiöses Auskochen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure im Dunkeln. Die Analyse der Substanz gab 51.59 pCt. Silber; die Rechnung verlangt in Uebereinstimmung damit 51.68 pCt. Für diese Substanz erhielt ich:

   s = 2.110 Schröder; v = 99.0.

In kochendem Wasser ist die Substanz etwas löslich und setzt sich aus der heissfiltrirten Lösung bei der Abkühlung nach mehreren Stunden in kleiner Menge in Krystallflittern ab. Das so dargestellte krystallisirte Isovalerianat des Silbers gab

s = 2.118 Schröder; v = 98.7 in Uebereinstimmung mit der Messung für das gefällte.

4) Oxalsaures Silber = $C_2\,Ag_2\,O_4$; m = 304. Ich stellte es dar durch Fällen von Silbernitrat mit Oxalsäure. Der copiös ausgewaschene Niederschlag über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet gab:

s = 5.005 Schröder; v = 60.7.

Ein Theil wurde in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst und im Dunkeln der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Flüssigkeit nimmt eine schwach bräunliche Färbung an. Das Salz wird, der Angabe von Souchay und Lenssen (Ann. Chem. u. Pharm. 52, 35) entsprechend, in klaren, harten, schwach bräunlich gefärbten Krystallen erhalten. Für diese Krystalle ergab sich:

s = 5.029 Schröder; v = 60.3.

Als ältere Bestimmung liegt vor:

s = 4.96 Husemann; v = 61.7 (Jahresber. d. Chem. 13, 17).

5) Bernsteinsaures Silber = $C_4\,H_4\,Ag_2\,O_4$; m = 332. Ich stellte es dar durch Fällen des Nitrats mit bernsteinsaurem Ammoniak, welches von Merk bezogen war. Der Niederschlag, gut ausgewaschen und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet, verliert, im Luftbade mehrere Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt, fast nichts an Gewicht. Er gab bei wiederholter Analyse 64.7 pCt. Silber; die Rechnung verlangt 65.06 pCt. Ich erhielt:

s = 3.833 Schröder; v = 86.6
und s = 3.807 " v = 87.2.

Da für das bernsteinsaure Silber (Jahresber. d. Chem. 13, 17) eine widersprechende Angabe

s = 3.518 Husemann; v = 94.4

existirt, so stellte ich dasselbe noch einmal dar, und zwar mit Bernsteinsäure, welche von Kahlbaum bezogen war, indem ich das Silbernitrat unmittelbar mit Bernsteinlösung versetzte. Nur ein Theil des Silbers fällt dabei als Succinat krystallinisch und körnig nieder. Der wie oben gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag gab bei der Analyse ebenfalls 64.7 pCt. Silber, während die Rechnung 65.06 pCt. verlangt. Ich erhielt für diese Substanz

s = 3.858 Schröder; v = 86.2 in Uebereinstimmung mit dem an dem anderen Präparate gefundenen Werthe.

II. Aus diesen Thatsachen ergeben sich bereits mehrere sehr lehrreiche Regelmässigkeiten.

1) Isovaleriansaures Silber $= C_5 Ag H_9 O_2 = 98.7$ (3)
Normalbuttersaures Silber $= C_4 Ag H_7 O_2 = 82.9$ (2)
giebt die Volumdifferenz = 15.8 für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2.

2) Normalbuttersaures Silber $= C_4 Ag H_7 O_2 = 82.9$ (2)
Essigsaures Silber $= C_2 Ag H_3 O_2 = 51.3$ (1)
giebt die Volumdifferenz = 31.6 = 2 × 15.8 für die Zusammensetzungsdifferenz $2\,CH_2$.

In den Wiener Akad. Ber. Bd. 73, 2. Abth., S. 97 theilt Topsoe mit, dass Goldchlorid-salzsaures Biäthylamin und Triäthylamin, obwohl das 1te rhombisch, das zweite monoklin krystallisirt, doch in der Prismenzone vollständig isomorph seien. Er bestimmte:

3) Goldchlorid-salzsaures Triäthylamin $= AuCl_3 . N(C_2H_5)_3 . HCl$;
m = 440; s = 2.197 Topsoe; v = 200.3
Goldchlorid-salzsaures Biäthylamin $= AuCl_3 . N(C_2H_5)_2 . H . HCl$;
m = 412; s = 2.436 Topsoe; v = 169.1
Differenz für $C_2H_4 = 31.2 = 2 \times 15.6$.

Die aus diesen Bestimmungen Topsoe's für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 sich ergebende Volumdifferenz 15.6 stimmt völlig mit der aus obigen Silbersalzen sich ergebenden überein.

In analogen Verbindungen entspricht daher der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 eine Volumdifferenz = 15.6 bis 15.8.

III. Aber es liegen noch mehrere andere interessante Beziehungen vor.

a. Vertheilt man das Volum $CH_2 = 15.6$ auf die Elemente C und H gleichmässig, so ergiebt sich $CH_2 = 15.6 = 3 \times 5.2$ und $C = H = 5.2$.

b. Nun ist Oxalsaures Silber = 61.0 i. M. $= C_2 Ag_2 O_4$
Kohlensaures Silber = 46.0 Kremers $= C Ag_2 O_3$
also 15.0 entsprechend CO.

c. Kohlensaures Silber $= C Ag_2 O_3 = 46.0$
Silberoxyd $= Ag_2 O = 30.8$
$CO_2 = 15.2$.

Den Zusammensetzungsdifferenzen CO und CO_2 entspricht also nahe dieselbe Volumdifferenz wie für $CH_2 = 15.2 = 3 \times 5.1$.

d. Für Bernsteinsäurehydrat $= C_4 H_6 O_4$; m = 150 ist beob.
s = 1.55 Richter; v = 76.1 (Gmel. Ang.)
s = 1.552 Husemann; v = 76.0 (J. B. d. Ch. 12. 17).
s = 1.567 Schröder; v = 75.3.
Für Oxalsäurehydrat $= C_2 H_6 O_6$; m = 126 ist beob.
s = 1.641 Joule u. Playfair; v = 76.8 (J. B. d. Ch. 1. 59).
s = 1.629 Buignet; v = 77.4 (J. B. d. Ch. 14. 15).
s = 1.630 Husemann; v = 77.3 (J. B. d. Ch. 13. 17).
s = 1.680 Schröder; v = 76.4.
Beide unterscheiden sich um $+O_2 - C_2$ und können als völlig isoster erachtet werden; woraus geschlossen werden kann, dass C und O gleichen Raum erfüllen können.

e. Die Weinsäure geht durch Reduction in Bernsteinsäure über. Für Weinsäurehydrat $= C_4 H_6 O_6$; m = 150, ist beob.
s = 1.75 Richter; v = 85.7 (Gmel. Ang.).
s = 1.75 Pasteur; v = 85.7 (J. B. d. Ch. 2. 309).
s = 1.764 Schiff; v = 85.0 (J. B. d. Ch. 12. 41).
s = 1.739 Buignet; v = 86.3 (J. B. d Ch. 14. 15).
s = 1.754 Schröder; v = 85.5.
Für Bernsteinsäurehydrat $= C_4 H_6 O_4$; ist beob. 75.3 (III d.).
Beide unterscheiden sich in der Zusammensetzung um O_2 u. im Volumen um $85.7 - 75.3 = 10.4 = 2 \times 5.2$. Für ein Atom O nimmt also das Volum um 5.2 zu.

Alle hier erwähnten Thatsachen sprechen dafür, dass die Elemente C, H und O in den organischen Verbindungen im Allgemeinen gleiches Volum haben, besondere Expansionen und Condensationen einzelner derselben, wodurch dann eine Verbindungsgruppe charakterisirt wird vorbehalten, und zwar ist im Algemeinen $C = H = O = 5.0$ bis 5.2 etwa.

IV. Es ist von Interesse zu constatiren, dass das oxalsaure Silber $= C_2 Ag_2 O_4$ mit selensaurem Silber $= Se Ag_2 O_4$ und chromsaurem Silber $= Cr Ag_2 O_4$ vollkommen isoster ist.
Für das Selenat ist beobachtet s = 5.925 Pettersson; v = 60.4.
- - Chromat in zweierlei Zuständen s = 5.52 Schröder; v = 60.3. (Dichtigk.-Mess. S. 11 1873.)
- - Oxalat - - - s = 5.029 Schröder; v = 60.3. (I. 4.)

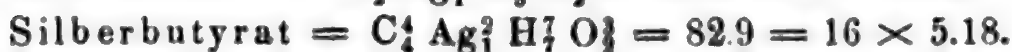
V. Das Silberoxyd $= Ag_2 O = 30.8$ enthält wohl das Silber mit seinem Metallvolum 10.28, also Ag_2 mit dem Volum 20.5 und O

mit dem Volum 10.3 = 2 × 5.14. Bezeichnet man die Anzahl der Atome durch eine Ziffer rechts unten wie üblich, und die Anzahl der Volumeinheiten = 5.0 bis 5.2 mit einer Ziffer rechts oben neben dem Zeichen des Elementes, so ist

Silberoxyd = $Ag^4_2\, O^2_1$ = 30.8 = 6 × 5.14.

Da sich nun das Silberoxyd mit den Silbersalzen der Fettsäurereihe normal gruppirt, wenn jedes C und H den Raum 5.14 einnimmt, so liegt es nahe, in jeder dieser Säuren Ein Atom Sauerstoff mit doppeltem Volum anzunehmen. Auch im flüssigem Zustande wird das Volum der Alkohole nicht verändert, wenn sie in die Säuren übergehen, indem O an die Stelle von H_2 tritt. Ein O der Säure hat daher das Volum von 2 H (schon 1844 in meiner Schrift „die Siedhitze“ von mir nachgewiesen). Hiernach kann man die Volume dieser organischen Verbindungen darstellen, wie folgt:

Silberacetat = $C^2_2\, Ag^2_1\, H^3_3\, O^3_2$ = 51.3 = 10 × 5.13.

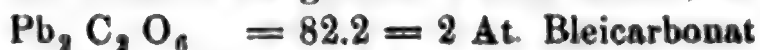

Silberbutyrat = $C^4_4\, Ag^2_1\, H^7_7\, O^3_2$ = 82.9 = 16 × 5.18.

Silberisovalerianat = $C^5_5\, Ag^2_1\, H^9_9\, O^3_2$ = 98.7 = 19 × 5.19.

Da hier die Normalbuttersäure und die Isovaleriansäure sich im Volum von der Essigsäure normal unterscheiden, so ist wahrscheinlich, dass wie im flüssigen, so auch im festen Zustande die isomeren Arten dieser Säuren gleiche Volume einnehmen.

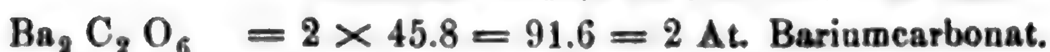
VI. Ich will hier nur bemerken, dass sich die Volume der weinsauren Salze und oxalsauren Salze der Alkalien, das Krystallisationswasser mitgerechnet, mit der Beobachtung in Uebereinstimmung ergeben mit den bekannten Volumen K = 18, Na = 9; Am = 23, und mit dem Volum 5.0 bis 5.2 für jedes O = H = C, und zwar für die Tartrate mit n × (5.0 bis 5.2), wenn n die Anzahl der Elementaratome C, H und O ist, und für die Oxalate mit (n + 1) × (5.0 bis 5.2), wenn n die Anzahl der Elementaratome C, H und O bedeutet.

Ebenso befriedigend erklären sich die Volume des ameisensauren Bleies und Bariums; denn vergleicht man sie mit den entsprechenden Carbonaten, mit welchen sie gleiche Winkel haben, so ergiebt sich:


$Pb_2\, C_2\, O_6$ = 82.2 = 2 At. Bleicarbonat

$Pb\, C_2\, H_2\, O_4$ = 64.3—65.2 Schröder

Differenz = 17.0 bis 18.0 = 1 Vol. Blei.


$Ba_2\, C_2\, O_6$ = 2 × 45.8 = 91.6 = 2 At. Bariumcarbonat.

$Ba\, C_2\, H_2\, O_4$ = 70.5 bis 71.1 Schröder

Differenz = 20.5 bis 21.1, nahe = 1 Vol. Barium, wie im Carbonat, woraus hervorgeht, dass $C_2\, O_6$ und $C_2\, H_2\, O_4$ oder CO_3 und CHO_2 nahe gleichen Raum erfüllen, worauf ich schon (diese Berichte VIII, S. 200) aufmerksam gemacht habe.

Dass O in der Regel mit dem Volum 5.0 bis 5.6 in Verbindungen eingeht, habe ich schon 1840 (Pogg. Annal. Bd. 40) richtig wahrgenommen.

VII. Die vorstehend motivirte Auffassung der Volumconstitution einer Reihe organischer Verbindungen ist eine so überaus einfache, dass sie sich zu weiterer Prüfung sicherlich geeignet erweist. Ich bin nicht der Meinung, dass damit das Wesen der Sache erschöpfend erfasst sei; aber es ist dadurch wenigstens ein Anlass gegeben, über die allfällige Condensation oder Expansion einzelner Elemente in verschiedenen chemischen Gruppen bestimmte Fragen durch das Experiment zu prüfen und zu weiterer Forschung anzuregen.

Auch in den Salzen der Fettsäurereihe prägt das Silber seine Stere 5.14 sehr genähert der ganzen Verbindung auf, wie ich dies für eine Reihe von Silberverbindungen in diesen Berichten (IX, 1889) dargelegt habe. Da auch der Kohlenstoff für sich als Graphit nach Poggendorff's Bestimmung s = 2.316 und v = 5.14 hat, so prägt sich demnach diesen organischen Verbindungen die gemeinschaftliche Stere des Silbers und Graphits auf. Sie waltet auch, wie ich schon hervorgehoben habe, im Chlorsilber = $Ag_1^2 Cl_1^3$ = 25.7 = 5 × 5.14; im Jodsilber = $Ag_1^2 J_1^6$ = 41.3 = 8 × 5.14; im Tellursilber = $Ag_2^4 Te_1^4$ = 41.1 = 8 × 5.14 u. s. w.

Dass sich auch die flüssigen Verbindungen bei entsprechenden Temperaturen in ganz analoger Weise auffassen lassen, darauf werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

Ich spreche schliesslich Hrn. Birnbaum meinen aufrichtigsten Dank aus, der mir zu diesen Untersuchungen die Hülfsmittel des Laboratoriums freundlich zur Verfügung stellte.

Karlsruhe, den 7. April 1877.

---

218. Oscar Jacobsen: Mittheilungen.

(Eingegangen am 29. April.)

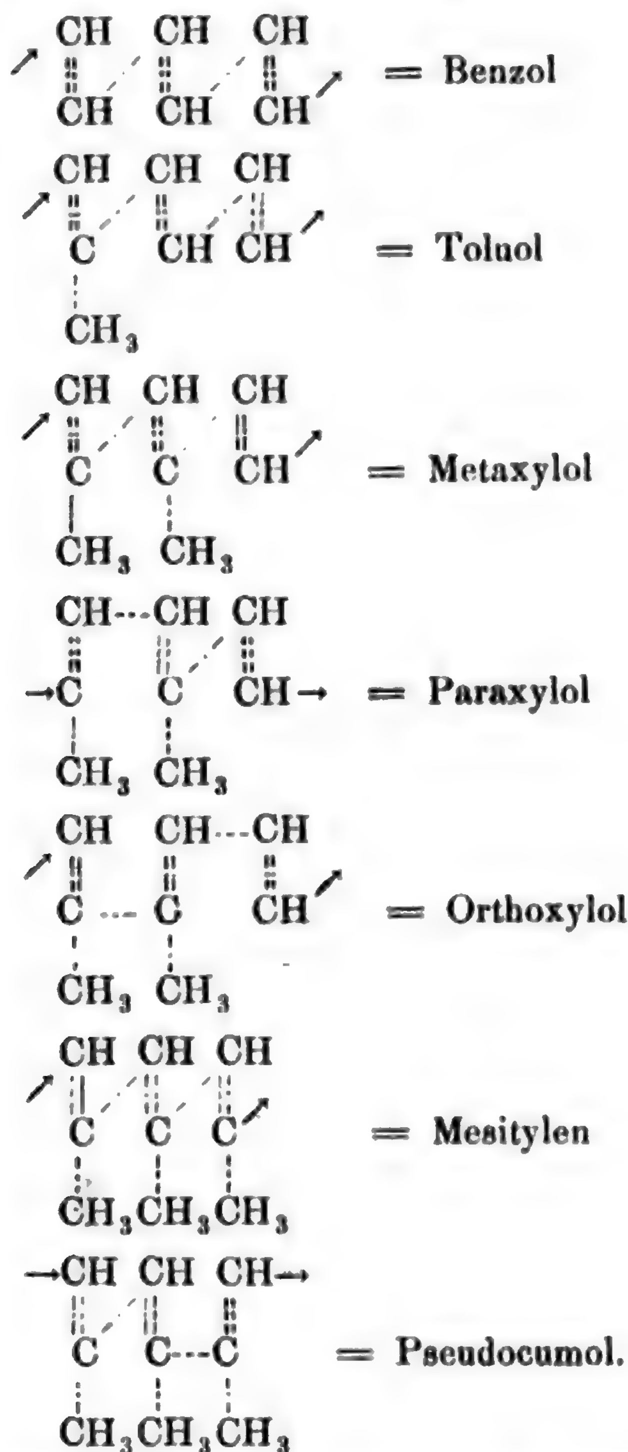
I. Ueber die Entstehung der Benzolkohlenwasserstoffe bei der trocknen Destillation.

Dass das Benzol und seine Homologen, soweit sie in den Theerölen vorkommen, hier nicht direct durch Spaltung der durch Hitze zerstörten Substanzen, sondern durch Wiederaufbau aus einfacheren Zersetzungsprodukten entstanden sind, wird schon durch die Mannigfaltigkeit der Materialien, welche bei der trocknen Destillation jene Kohlenwasserstoffe liefern, ausser Frage gestellt.

Für das Benzol selbt ist es nach der Berthelot'schen Synthese sehr wahrscheinlich, dass es auch bei der trocknen Destillation aus zunächst gebildetem Acetylen entsteht, von welchem ein der Condensation entgangener Rest unter den begleitenden Produkten thatsächlich auftritt.

Ich möchte nun darauf hinweisen, dass die Entstehung sämmtlicher, in den Theerölen enthaltener Benzolkohlenwasserstoffe sich in ähnlicher Weise erklären lässt, wenn man annimmt, dass sich an ihrer Synthese ausser dem Acetylen noch sein nächstes Homolog, das Allylen betheiligt.

Es sind dann sieben Condensationsvorgänge möglich, die durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden können:



Wie diese Zusammenstellung veranschaulicht, können sich theoretisch aus Acetylen und Allylen alle diejenigen Benzolkohlenwasserstoffe bilden, welche in den Theerölen aufgefunden sind, ausser diesen aber noch das Orthoxylol, welches darin bisher nicht vermuthet wurde.

Es ist mir indess jetzt gelungen, auch diesen letzteren Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheeröl nachzuweisen und nach einer dem-

nächst zu beschreibenden Methode im reinen Zustande daraus zu gewinnen. Andrerseits habe ich kürzlich durch eine ausführliche Untersuchung des Theercumols[1]) die Abwesenheit des dritten Trimethylbenzols festgestellt, welches in der That nach obigem Schema sich nicht bilden kann.

Die Hypothese, dass jenes Schema die wirklich bei der trocknen Destillation verlaufenden Processe darstellt, erklärt also, dass jene sieben und zwar nur jene sieben Benzolkohlenwasserstoffe im Theeröl vorkommen. Es ist nämlich nach dieser Hypothese verständlich:

1) dass ausser dem Benzol nur solche Homologe desselben auftreten, deren Seitenketten aus Methylgruppen bestehen,

2) dass die im Theeröl vorkommenden Methylbenzole die Stufe der Triderivate nicht überschreiten,

3) dass auch von den drei möglichen Trimethylbenzolen nur Mesitylen und Pseudocumol vorhanden sind,

4) dass dagegen alle drei Xylole im Theeröl vorkommen.

Unter den gasförmigen Produkten, welche gleichzeitig mit jenen Kohlenwasserstoffen durch trockene Destillation gebildet werden, ist freilich das Allylen bisher nicht beobachtet worden. Es mag das aber nur darin seinen Grund haben, dass das Allylen weniger leicht der Condensation entgeht, als das Acetylen, und dass es in kleinen Mengen neben dem letzteren schwer zu erkennen ist.

II. Ueber das Phoron-Cumol.

Das Phoron-Cumol wurde zuerst von Gerhardt und Liès-Bodart[1]) durch Erhitzen ihres aus Camphersäure gewonnenen Phorons mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Fittig[2]) erhielt später denselben Körper aus dem Aceton-Phoron. Die Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff gab ihm eine Säure, die er für Nitrobenzoësäure hielt. Er glaubte daher, die Identität des Kohlenwasserstoffs mit dem eigentlichen Cumol bestätigen zu können und hob hervor, dass also aus dem Aceton eine aromatische Säure dargestellt werden könne.

Zu einer Zeit, wo das Mesitylen noch nicht den sogenannten aromatischen Substanzen zugezählt wurde, musste jene Beobachtung in der That von grösstem Interesse erscheinen. Während aber später die Bildung des Mesitylens aus dem Aceton von Baeyer in einfacher und eleganter Weise gedeutet werden konnte, blieb es völlig unerklärt, wie aus dem Aceton Cumol, d. h. Propyl- oder Isopropylbenzol entstehen könne. Sogar die Thatsache selbst, dass überhaupt ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} durch Wasserentziehung aus dem Phoron erhalten

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 184, p. 179.
[1]) Ann. Chem. Pharm. 72, 294.
[2]) Ebendas. 112, 313.

werde, schien nicht zweifellos festzustehen, seitdem Baeyer[1]) weder durch Phosphorsäureanhydrid, noch durch Zinkchlorid den Körper erhalten konnte. Bald darauf habe ich[2]) freilich die Existenz des Phoron-Cumols bestätigen können, ohne aber damals zur Frage über die Constitution desselben Beiträge zu liefern.

Immerhin kann ich an eine damals gemachte Beobachtung anknüpfen, um jetzt über die Natur des Phoron-Cumols Aufschluss zu geben.

Von der Sulfonsäure dieses Kohlenwasserstoffs gab ich nämlich an, dass sie bei langsamem Verdunsten ihrer Lösung in mikroskopischen Würfeln „also wie die Isocumolschwefelsäure" krystallisire. Die Salze jener Sulfonsäure fand ich allerdings von denen der „Isocumolschwefelsäure" verschieden. Da aber, wie jetzt bekannt ist, die so bezeichnete Säure aus der Sulfonsäure des Mesitylens und derjenigen des Pseudocumols bestand und nur die letztere in Würfeln krystallisirt, so war es nunmehr denkbar, dass das Phoroncumol geradezu mit dem Pseudocumol identisch sei, oder aus einem Gemenge desselben mit andern Kohlenwasserstoffen bestehe.

Um dies zu entscheiden, habe ich neuerdings grössere Mengen von ganz reinem, krystallisirten Aceton-Phoron mit Phosphorsäureanhydrid behandelt.

Die Uebelstände, welche mich früher bewogen, dem Zinkchlorid als Wasserentziehungsmittel den Vorzug zu geben, sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass das Phosphorsäureanhydrid zusammenballt und dem Phoron eine verhältnissmässig kleine Berührungsfläche bietet. Man vermeidet dies vollständig, wenn man das Anhydrid zunächst durch Schütteln mit etwa der doppelten Menge ausgeglühtem Quarzsand und dann erst mit dem Phoron vermischt. Ich wandte auf je 100 Gr. Phoron ungefähr 75 Gr. Phosphorsäureanhydrid an.

Das Gemenge wurde im Sandbade langsam erhitzt, bis schliesslich auch bei starkem Feuer nichts mehr überging.

Bei der Fractionirung des Destillats ging ein sehr geringer Antheil schon unter 100° über. In diesem Antheil liess sich durch Natriumbisulfit Aceton nachweisen. Das Thermometer stieg dann rasch über 130°. Zwischen 130 und 145° wurde eine kleine, aus Kohlenwasserstoffen bestehende Fraction aufgefangen. Weitaus die grösste Menge der entstandenen Kohlenwasserstoffe folgte dann zwischen 150 und 170°. Nach zweimaliger Fractionirung dieses Antheils destillirte er fast vollständig zwischen 158 und 168°.

Ein Theil des soweit gereinigten Phoron-Cumols wurde in ein Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen,

[1]) Ebendas. 140, 303.
[2]) Ebendas. 146, 103.

und die entstandenen Trinitroderivate aus Benzol krystallisirt. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle schmolzen genau bei 184—185°, wie reines Trinitropseudocumol, der Schmelzpunkt der späteren Krystalle lag zwischen 179 und 183°. Mesitylen war also nicht vorhanden gewesen.

Den grösseren Theil des Phoron-Cumols schüttelte ich mit gewöhnlicher Schwefelsäure, worin er sich leicht und vollständig löste. Die Lösung, vorsichtig mit etwas Wasser versetzt, gab die charakteristischen Würfel der wasserhaltigen Pseudocumolschwefelsäure. Die Sulfonsäure wurde, ohne von der Mutterlauge getrennt zu werden, in ihr Natriumsalz übergeführt, hieraus das Chlorid und aus diesem das Amid dargestellt. Das letztere schmolz bei 174—176° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des früher von mir beschriebenen Pseudocumolsulfamids. Die alkoholische Mutterlauge von seinen ersten Krystallisationen wurde sorgfältig weiter verarbeitet. Sie gab keine Spur des leicht erkennbaren Mesitylensulfamids oder eines anderen Isomeren, dagegen in kleiner Menge ein nach dem Umkrystallisiren nahe über 130° schmelzendes Amid. Dasselbe Amid wurde reichlicher aus dem bei 130—145° aufgefangenen Antheil des ursprünglichen Destillats erhalten. Es stimmte überein mit dem von mir [1]) beschriebenen Amid der einen Metaxylolsulfonsäure. Der daraus durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschiedene Kohlenwasserstoff gab in der That ein Trinitroderivat, dessen Schmelzpunkt zwischen 172 und 175° lag.

Um die Identität des Phoron-Cumols mit dem Pseudocumol völlig sicher zu constatiren, habe ich aus dem bei 174—176° schmelzenden Sulfamid den reinen Kohlenwasserstoff dargestellt und diesen durch Schütteln mit einer warmen Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Aus der entfärbten Lösung wurde durch Salzsäure eine krystallinische Säure gefällt und aus dieser das Zinksalz dargestellt. Es zeigte die sehr charakteristische Eigenschaft des xylidinsauren Zinks, sich in der Kälte sehr leicht, in der Hitze fast gar nicht zu lösen.

Danach ist also das bisher sogenannte Phoron-Cumol identisch mit dem Pseudocumol. Als Nebenprodukt tritt bei seiner Bildung eine kleine Menge Metaxylol auf, — möglicherweise auch eine noch kleinere von den anderen Xylolen. Mesitylen wird bei der Behandlung des Phorons mit Phosphorsäureanhydrid oder Zinkchlorid durchaus nicht gebildet.

Man kann somit durch Condensation des Acetons nicht nur reines Mesitylen, sondern auch das zweite bekannte Trimethylbenzol ohne Beimischung des andern gewinnen. Es leuchtet ein, dass danach die Bildung des Mesitylens aus Aceton nicht mehr als Beweis für die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, S. 187.

Symmetrie des Mesitylens herangezogen werden könnte, die glücklicherweise jetzt von Ladenburg auf anderem Wege festgestellt ist.

Von Interesse musste es nun erscheinen, in der schon von Claisen [1]) angegebenen Weise Mesitylen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetophoron darzustellen und dasselbe auf etwaige Beimengung von Pseudocumol zu untersuchen.

Zu dem Zweck wurden 100 Grm. Phoron mit 80 Grm. gewöhnlicher Schwefelsäure und Sand zu einem dünnen Brei gemengt. Die Masse erwärmte sich langsam von selber, so dass es nur geringer Wärmezufuhr bedurfte, um die Destillation beginnen zu lassen. Sobald dieselbe eintrat, wurde die Erhitzung unterbrochen, und es destillirten nun mit regelmässigem Gang zunächst etwa 10 Grm. fast reinen Acetons über. Als nach dem Aufhören der Destillation weiter erhitzt wurde, trennte sich das nunmehrige Destillat sofort in eine wässrige und eine ölige Schicht. Aus der letzteren wurde die bei 158—168° übergehende Fraction gesondert und in das Amid der Sulfonsäure verwandelt. Es entstand ausschliesslich Mesitylensulfamid, ohne die geringste Beimengung von Isomeren.

Aus dem Phoron entsteht also durch Phosphorsäureanhydrid oder Zinkchlorid nur Pseudocumol, durch Schwefelsäure nur Mesitylen. Aceton wird in beiden Fällen, wenn auch im letzteren sehr viel reichlicher, zurückgebildet.

Die Ausbeute an Pseudocumol ist nicht bedeutend, indess erhielt ich doch aus 100 Grm. Phoron bei nur einmaliger Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid durchschnittlich 2.3 Grm. völlig reines Pseudocumolsulfamid, während durch Schwefelsäure aus 100 Grm. Phoron reichlich 7 Grm. reines Mesitylensulfamid gewonnen werden konnten.

Ich glaube nicht, dass man für die Bildung des Pseudocumols aus Phoron durchaus andere Condensationsvorgänge annehmen darf, als für die des Mesitylens aus Phoron oder Aceton. Man wird vielmehr auch für die letztere die Bayer'sche Hypothese aufgeben müssen, welche die Bildung von Pseudocumol durchaus nicht zu erklären vermag. Nahe liegt es dann, an eine vorgängige Bildung von Allylen zu denken, wie sie schon früher von Fittig vermuthet und kürzlich [2]) durch die Umwandlung des Allylens in Mesitylen wahrscheinlich gemacht wurde. Es würde dann vermuthlich von der Temperatur abhängen, bei der das Allylen sich aus dem Aceton oder dem Phoron abspaltet, ob es zu dem 1,3,5 oder dem 1,2,4 Trimethylbenzol condensirt wird. Das durch partielle Zersetzung des Allylens in stärkerer Hitze entstehende Acetylen könnte ferner, indem es sich an der

[1]) Diese Berichte VII, 1169.

[2]) Diese Berichte VIII, 18.

Condensation betheiligte, die Ursache sein von dem Auftreten des Xylols als Nebenprodukt des Pseudocumols.

III. Ueber abnorme Löslichkeitsverhältnisse des xylidinsauren Zinks.

In der vorstehenden Mittheilung erwähnte ich, dass das xylidinsaure Zink in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem sehr leicht löslich sei, und dass man diese Eigenthümlichkeit zur Erkennung kleiner Mengen von Xylidinsäure benutzen könne.

Die Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur ist hier so auffallend, wie bei keinem anderen bekannten Salze. Es schien mir daher nicht uninteressant, die Löslichkeitscurve des xylidinsauren Zinks genauer zu bestimmen.

Für die höheren (über 30° liegenden) Temperaturen geschah dies in der sehr bequemen Weise, dass eine mehr und mehr verdünnte Lösung von bestimmtem Gehalt im Wasserbad, oder für 100° übersteigende Temperaturen, in Glasröhren eingeschmolzen im Luftbad langsam bis zur beginnenden Trübung erhitzt wurde.

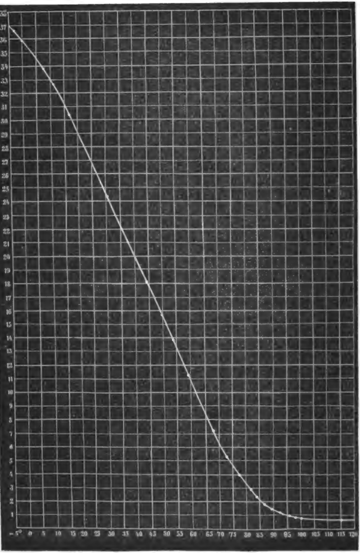
Bekanntlich liefert die umgekehrte Methode der Abkühlung bei Salzen mit normaler Löslichkeit nur sehr ungenaue Resultate, selbst wenn diese Löslichkeit sehr schnell mit der Temperatur zunimmt. Die durch Ausscheidung des ersten Partikelchens frei werdende Wärme verzögert die Ausscheidung der Nachbarn. Die umgekehrten Verhältnisse lassen es verständlich erscheinen, dass bei der für das xylidinsaure Zink angewandten Methode die Trübung ganz momentan eintritt, so dass man schon bei der ersten Beobachtung kaum um einen Grad im Zweifel bleibt. Nur für niedere Temperaturen musste die Bestimmung durch Eintrocknen der Lösungen ausgeführt werden, weil unter 20° die Ausscheidung des Salzes sich nicht durch eine allgemeine Trübung zu erkennen giebt, sondern das ausgeschiedene Salz in Form sehr zarter Blättchen auftritt, die übrigens auch unterm Mikroskop keine deutlich krystallinische Structur zeigen.

Bei 0° lösen 100 Thl. Wasser fast 36 Theile, bei 100° nur 0.735 Theile, bei 130° fast genau 0.5 Theile des Salzes.

Ein Löslichkeitsmaximum wird, wie die nebenstehende Curve zeigt, nicht beobachtet. Es steht das im Einklang damit, dass selbst das aus der bei —4° gesättigten Lösung bei +4° ausgeschiedene Salz wasserfrei ist.

Nahe unter —5° gefriert die ganze Lösung.

Wenn die abnormen Löslichkeitsverhältnisse auch bei dem xylidinsauren Zink aus dem Uebergang eines wasserhaltigen Salzes in ein wasserfreies erklärt werden sollen, so liegt hier der erste Fall vor, wo wir in einer Lösung ein wasserhaltiges Salz anzunehmen ge-



Digitized by Google

zwungen sind, welches in festem Zustande zu gewinnen, sich durchaus keine Möglichkeit bietet, da seine Dissociationstemperatur unter dem Gefrierpunkt seiner gesättigten Lösung liegt.

Rostock, den 25. April 1877.

219. R. Hellon und A. Oppenheim: Ueber Propionylpropionsäureäther.

Ein Druckfehler auf S. 701 dieser Berichte lässt es erscheinen, als ob die Dichtigkeit des Propionylpropionsäureäthers bis 15° höher sei als bis 0°. Die betreffenden Zahlen sind jedoch wie folgt bei 0° = 0.9948 (nicht 0.9048) bei 15° = 0.9827.

220. Leo Liebermann: Ueber Metanitro- und Metamidobenzacetylsäure.

(Eingegangen am 28. April.)

Durch Einwirkung von Acetylchlorür auf amidobenzoësaures Silber, hat Forster[1]) eine Säure dargestellt, die er Acetoxybenzaminsäure nennt, und welche mit der Hippursäure isomerisch ist. Dieser Säure wird gewöhnlich folgende Struktur zugewiesen.

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NHCOCH_3\end{matrix}$$

die insofern mit der Struktur der normalen Hippursäure übereinstimmt, als in beiden Körpern die Bindung des Benzoësäurerestes mit der Seitenkette durch die Gruppe NH bewerkstelligt wird.

$$C_6H_4CONHCH_2COOH.$$

Ich habe nun eine Metamidobenzacetylsäure (also eine isomere Hippursäure) dargestellt, welche mit der Acetoxybenzaminsäure Forster's, die Fittig[2]) Acetylmetamidobenzoësäure nennt, nicht identisch ist und glaube nachweisen zu können, dass man bei meiner Säure nicht das Recht hätte, ein solches Verhalten der Amidogruppe (also eine Bindung der Seitenkette an den Benzolkern durch Stickstoff) anzunehmen, da sich eine solche Annahme nur auf das analoge Verhalten der genannten Gruppe in anderen Verbindungen stützen würde.

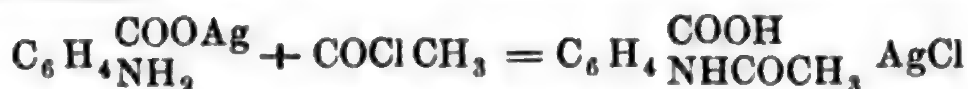
Wenn man die oben angeführte Formel betrachtet, so sieht man, dass supponirt wird, ein H der Amidogruppe werde zur Ergänzung der Carboxylgruppe verwendet, d. h. es fände eine Umlagerung statt.

---

[1]) Annal d. Chem. 117, p. 165.

[2]) Grundriss der org. Chemie, neunte Auflage, p. 367.

Das Gesagte wird deutlicher, wenn man sich folgendes Reactionsschema ansieht:



$$C_6H_4{}^{COOAg}_{NH_2} + COCl\,CH_3 = C_6H_4{}^{COOH}_{NHCOCH_3}\ AgCl$$

Da bei einer durch dieselbe Reaction entstandenen Nitroverbindung so etwas nicht möglich ist, so musste die Darstellung einer solchen und die Ueberführung derselben in die Amidoverbindung zu einem positiven Resultate führen, d. h. Aufklärung verschaffen über das Verhalten der Gruppe NH_2.

Ich habe also zunächst die Metanitrobenzacetylsäure dargestellt, indem ich metanitrobenzoësaures Silber und Acetylchlorür aufeinander wirken liess. Die Metanitrobenzoësäure wurde nach den Methoden von Gerland[1]) und Griess[2]) dargestellt; schon das einmal umkrystallisirte Gemisch der noch nicht von einander getrennten 3 Nitrosäuren (Meta-, Ortho- und Parasäure) gab bei der Verbrennung gut stimmende Zahlen[3]).

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$.	Gefunden.
C	50.29 pCt.	50.03 pCt.
H	2.99 -	3.57 -

Ich habe gefunden, dass es bei der Darstellung der Nitrobenzoësäure zweckmässig ist, die Benzoësäure zu schmelzen, den erhaltenen Kuchen zu Pulver zu zerreiben und dieses Pulver mit Salpeter zu mischen. Die Mischung ist dann eine innigere und die Nitrirung eine vollständigere, als wenn man einfach mit krystallisirter Benzoësäure arbeitet. Auch habe ich statt 3 Thle. 4 Thle. conc. Schwefelsäure auf einen Theil geschmolzene Benzoësäure und 2 Thle. Salpeter verwendet.

Es ist schon von Gerland (l. c.) angegeben, aber vielleicht nicht genug hervorgehoben worden, dass man nach beendigter Nitrirung die Mischung so lange erhitzen soll, bis sich an der Oberfläche des Gemisches eine ölige Schicht absetzt. Ich habe gefunden, dass dies immer gerathen ist, sonst erhält man leicht ein unvollständig nitrirtes Produkt, aus dem es kaum mehr gelingt, die Benzoësäure zu entfernen. Die schon oft angegriffenen Beobachtungen Fittica's[4]) verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich einer solchen unvollkommenen Nitrirung; denn wie mich mehrere Versuche gelehrt haben, lässt sich aus dem Gemische von Nitrobenzoësäure und Benzoësäure, letztere weder durch lange, fortgesetzte Destillation mit Wasser (ich habe ein solches Gemisch 8 Tage lang destillirt ohne alle Benzoësäure ent-

[1]) Annal. d. Chem. XCI, p. 185.

[2]) Diese Berichte VIII, p. 526.

[3]) Es sei hier erwähnt, dass ich ein der verwendeten Benzoësäure gleiches Gewicht einmal umkrystallisirter Nitrosäuren erhielt.

[4]) Diese Berichte VIII, p. 252.

fernen zu können), noch auch durch Erhitzen der Trockensubstanz bis über den Schmelzpunkt der Benzoësäure vollständig entfernen.

Auch habe ich zwei Säuren mit 125° und 179° Schmelzpunkt gefunden, die vielleicht mit den Säuren Fittica's (l. c.) identisch sind. Sie bestehen aus anscheinend constanten Gemischen von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure. Diese Säuren enthalten nach meinen Analysen 52—54 pCt. C. (Ein Gemisch von 6 Aeq. Nitrobenzoësäuren enthält circa 53 pCt. C., während die Nitrobenzoësäure 50.29 pCt. verlangt.)

Ich habe nun nach Griess (l. c.) die 3 Nitrosäuren durch Darstellung ihrer Barytverbindungen getrennt und nach öfterem Umkrystallisiren des zuerst auskrystallisirenden, metanitrobenzoësauren Bariums und Zerlegung dieser Verbindung mit Salzsäure, die reine Metasäure vom Schmelzpunkte 142° C. erhalten. Sie wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Abdampfen entfernt und die neutrale Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt. Das abgepresste und getrocknete Silbersalz wurde fein zerrieben und nach und nach unter Abkühlung in Acetylchlorür eingetragen.

Es ist nothwendig, einen Ueberschuss von Acetylchlorür zu verwenden, denn nimmt man äquivalente Mengen nitrobenzoësaures Silber und Acetylchlorür, so ist das Volumen der letzteren Flüssigkeit (welche spec. schwer ist) zu gering, als dass eine vollkommene Mischung beider Körper stattfinden könnte.

Mit dem Eintragen der letzten Portion des Silbersalzes ist die Reaction beendigt. Man giesst das Gemisch nun unter Umrühren in viel Wasser, filtrirt vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab und verdunstet das Filtrat am Wasserbade. Man erhält eine schöne Krystallisation, bestehend aus langen, spiessförmigen Prismen, die dem quadratischen System anzugehören scheinen. Abgepresst und bei 100° C. getrocknet bilden sie ein sehr voluminöses, leichtes, lockeres Krystallpulver.

Die bei 100° C. getrockneten Krystalle aus verschiedenen Darstellungen, gaben bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet für $C_9H_7NO_5$
C	51.46	51.26 pCt.	51.67 pCt.
H	3.20	3.78 -	3.34 -

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 130—132° C. corr. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger in kaltem. Die wässerige Lösung reagirt intensiv sauer. Beim Erhitzen im Glasröhrchen schmelzen sie anfangs zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzen sich dann unter Entwicklung eines Geruches nach bitteren Mandeln und Bildung eines krystallinischen Sublimates.

Beim raschen Erhitzen explodirt der Körper ziemlich heftig, er kann daher nicht im Schiffchen, sondern nur mit Kupferoxyd gemischt verbrannt werden. Bei der Einwirkung concentrirter Mineralsäuren, sowie bei derjenigen von Zinn und conc. Salzsäure wird er in Nitrobenzoësäure (resp. Amidobenzoësäure) und Essigsäure gespalten.

Salze. Bis jetzt gelang es mir nur das Bleisalz darzustellen und zwar durch Schütteln der kalten, wässrigen Lösung der Metanitrobenzacetylsäure mit Bleioxyd bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten das in dünnen, nadelförmigen Prismen krystallisirende Bleisalz. Abgepresst und bei 100° C. getrocknet, gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet für $(C_9H_6NO_5)_2Pb + 2H_2O$.
C	32.81	32.77
H	2.81	2.42.

In einer zweiten Portion des Bleisalzes habe ich nun direct das Krystallwasser bestimmt und in der That 2 Mol. gefunden.

Gefunden.	Berechnet für $(C_9H_6NO_5)_2Pb + 2H_2O$.
5.21 pCt. H_2O	5.46 pCt. H_2O.

Die 2 Mol. Wasser entweichen bei 105° C.

Die Versuche, das Silber- und Barytsalz für die Analyse rein darzustellen (ersteres durch Fällen der mit Ammon neutralisirten Lösung mit Silbernitrat, letzteres durch Neutralisation der wässerigen Lösung der freien Säure mit Bariumcarbonat) misslangen. Diese Salze scheinen sich sehr leicht zu zersetzen [1]).

Bei der Reduction der Metanitrobenzacetylsäure mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung, erhielt ich nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes und Ansäuern mit Essigsäure anfangs Krystallisationen, welche bei der Analyse mit keiner hier in Betracht kommenden Verbindung stimmende Zahlen gaben; erst die zu allerletzt auskrystallisirte und mit Thierkohle entfärbte Portion, gab Zahlen, welche mit der Metamidobenzacetylsäure (der isomeren Hippursäure) stimmten.

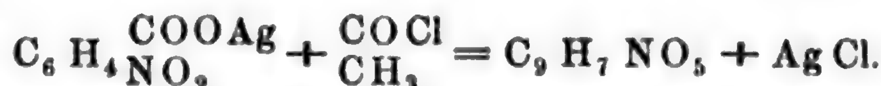
	Gefunden.	Berechnet für $C_9N_9NO_3$.
C	60.21 pCt.	60.33 pCt.
H	5.37 -	5.02 -

Diese Säure ist ziemlich leicht löslich in Wasser und scheint nicht unzersetzt zu schmelzen; es bildet sich nämlich ein krystallinisches Sublimat, während der rückständige Theil bei 166° C. schmilzt, also so nahe der Metamidobenzoësäure (165°), dass dieser Theil wahrscheinlich nichts anderes ist, als die aus der Zersetzung der Metamidobenzacetylsäure hervorgegangene Metamidobenzoësäure.

---

[1]) Ich bin gegenwärtig mit der Beschaffung neuen Materials zum Studium der metanitrobenzacetylsauren Salze beschäftigt.

Wir haben also durch Einwirkung von Acetylchlorür auf metanitrobenzoësaures Silber eine neue Säure, die Metanitrobenzacetylsäure erhalten:



$$C_6H_4{}^{COOAg}_{NO_2} + {}^{COCl}_{CH_3} = C_9H_7NO_5 + AgCl.$$

Welche Structur kommt dieser Verbindung zu?

Wir haben schon gesehen, dass diese Verbindung eine entschiedene Säure ist, denn es konnte das Bleisalz erhalten werden und die wässrige Lösung reagirt intensiv sauer. Das ungewöhnliche der Formel, welche ich für diesen Körper aufstellen muss, wird es rechtfertigen, dass ich doch noch einiger Versuche gedenke, die ich vorgenommen habe, um zu beweisen, dass dieser Körper wirklich eine Säure und zwar eine einbasische und kein Anhydrid ist.

I. Ich habe 0.200 Gramm in Wasser gelöst, die Lösung mit normal Alkali titrirt und aus dem verbrauchten Alkali 0.201 Gramm Nitrobenzacetylsäure berechnet.

II. Ich habe ferner die Metanitrobenzacetylsäure sowohl mit Wasser als auch mit verdünnten Mineralsäuren destillirt und im Destillate nie eine Spur Essigsäure gefunden.

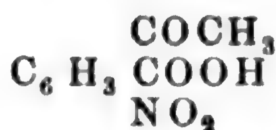
Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser blieb der Körper immer gleich zusammengesetzt.

Der Körper ist also eine Säure, und eine Formel wie diese

$$C_6H_4{}^{COOOCCH_3}_{NO_2}$$

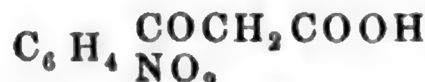
kann demselben nicht zukommen.

Wir haben also nur die Wahl zwischen einem dreifach substituirten Benzol:



$$C_6H_3\begin{matrix}COCH_3\\COOH\\NO_2\end{matrix}$$

und



$$C_6H_4{}^{COCH_2COOH}_{NO_2}$$

Wenn man bedenkt, dass sich der Acetylrest von dieser Verbindung ziemlich leicht loslöst (s. oben), was bei einer Bindung von C am C des Benzolkernes nicht wahrscheinlich wäre, so muss man sich für die letztere Formel entscheiden, welche einer Art von Ketonsäure entspräche.

Mit Schwefelammonium konnten wir die Nitroverbindung direct in die Amidoverbindung überführen, und so glaube ich das Recht zu haben, auch dieser dieselbe Structur zuzuschreiben nämlich:

$$C_6H_4{}^{COCH_2COOH}_{NH_2}$$

mithin aber auch nachgewiesen zu haben, dass die Amidogruppe in diesem Falle nur eine indifferente Rolle spielt, indem die Substitution nicht in ihr stattfindet.

Innsbruck, med. chem. Laboratorium.

---

221. Leo Liebermann: Notizen.

(Eingegangen am 28. April.)

I. Lösung von Schwefel in Essigsäure.

Als ich einst die Ammoniakverbindung einer Säure, in einer Lösung, welche Schwefelwasserstoff enthielt, mit Essigsäure versetzte, einige Zeit an einem warmen Orte stehen liess und dann mit Wasser verdünnte, fiel es mir auf, eine Trübung zu erhalten, welche offenbar von Schwefel herrührte.

Ich fand dann in der That, dass sich Schwefel in nicht unbeträchtlicher Menge in warmer concentrirter Essigsäure, spurenweise aber auch in mässig verdünnter löst.

Verdünnt man solche Lösungen mit Wasser, so fällt der Schwefel als Milch aus, verdunstet man sie unter der Bunsen'schen Pumpe, so bleiben schöne, lange Prismen zurück, welche nur aus Schwefel bestehen. Auch beim Erkalten der Lösung krystallisirt der Schwefel aus.

Sowohl Schwefelblumen als auch Stangen- und amorpher Schwefel lösen sich in concentrirter Essigsäure.

II. Nachweis von Fuchsin im Weine.

Fuchsinlösungen geben im Spectrum einen sehr intensiven, charaktaristischen Absorptionsstreifen zwischen 130 und 138 (wenn die Natronlinie auf 120 eingestellt ist), also zwischen D und E näher zu E, zwischen gelb und grün.

Ich habe Fuchsin in weissen und rothen Weinen gelöst und gefunden, dass dasselbe bei einer Verdünnung von 1 : 500.000 noch nachgewiesen werden kann [1]).

Innsbruck, med. chem. Laboratorium.

---

222. H. Freiherr Jüptner v. Jonstorff: Notizen über Molekularumlagerungen.

(Eingegangen am 28. April.)

1) Ich besitze seit dem Jahre 1869, d. i. seit acht Jahren Jod, das in einem Glasfläschchen verwahrt in einem Kasten aufbewahrt

[1]) In einem der letzten Hefte dieser Berichte (IX, S. 1906) findet sich eine Abhandlung von Hermann W. Vogel, in welcher bemerkt wird, dass die Fär-

wurde, und in dieser Zeit nur Temperaturschwankungen von ungefähr 0—24° C. ausgesetzt war.

In der Zwischenzeit sind nun die Krystalle desselben, die 1869 sehr klein waren (sie hatten circa 2—3 Mm. im Durchmesser) bedeutend gewachsen (der Durchmesser beträgt gegenwärtig 4—5 Mm.).

2) Im Jahre 1868, also vor neun Jahren, erhielt ich eine Flasche mit circa 30 Grammen vollkommen reinem, rothen Phosphor. Derselbe wurde, unter Wasser aufbewahrt, denselben Bedingungen ausgesetzt wie oben das Jod. Vor Kurzem nun bemerkte ich in der Masse desselben lichte Körperchen, die sich bei der näheren Untersuchung als die krystallinische Modification des Phosphors auswiesen.

In beiden Fällen haben daher molekulare Umlagerungen stattgefunden. Beim Jod durch Verflüchtigung und nachfolgende Condensation auf den vorhandenen grösseren Krystallindividuen, dieselben vergrössernd, beim Phosphor aber durch den — ich möchte sagen den Phosphormolekülen angeborenen — Krystallisationstrieb, die amorphe Modification in die krystallinische zurück verwandelnd.

Von den so entstandenen Phosphorkrystallen verdient noch erwähnt zu werden, dass dieselben, besonders die kleineren, unter dem Mikroskope betrachtet, vollkommen ausgebildet erscheinen.

Innsbruck, med. chem. Laboratorium.

---

223. J. Habermann: Ueber die Methyläther des Resorcins.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Brünn.

(Eingegangen am 29. April.)

Es entspricht dem besonderen Interesse, welches die Derivate der isomeren Substanzen beanspruchen, die noch vorhandenen Lücken auszufüllen und die vorliegenden Angaben über dieselben möglichst zu ergänzen.

Von den Aethern, welche die Diphenole mit den Alkoholradicalen der Methanreihe bilden, sind am vollständigsten die Methyläther gekannt. Wir kennen von diesen Derivaten bis heute die des Brenzcatechins [1]) und des Hydrochinons [2]) und es schien mir darum nicht überflüssig die Methyläther des Resorcins darzustellen und zu studiren.

Man erhält die beiden Methylresorcinäther leicht, wenn man

---

bung des Weines mit Fuchsin auch mit Hülfe des Spectralapparates an dem Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E* erkannt werden kann. Ich habe meine diesbezüglichen Versuche schon vor vielen Monaten gemacht und stehe darum nicht an, auf diese Methode nochmals aufmerksam zu machen.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 147, 247.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 177, 340.

Resorcin, methylschwefelsaures Kali und Aetzkali in dem Verhältniss von ein Molekül der erstgenannten Verbindung und je zwei Molekülen der beiden letzteren Substanzen auf das Innigste zusammenreibt, und das Gemisch in zugeschmolzenen Glasröhren durch 4 bis 5 Stunden auf etwa 160° C. erhitzt.

Die Umsetzung erfolgt insbesondere leicht, wenn man das Gemenge nach dem Einfüllen in die Röhren mit etwas absolutem Alkohol zu einem dicken Brei abrührt.

Nach dem Erhitzen wird der Inhalt der wieder erkalteten Röhren mit viel Wasser und einer zur Neutralisation mehr als hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung, welche eine reichliche Menge brauner, öliger Tröpfchen enthält, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der braune ölige Rückstand mit einer entsprechenden Wassermenge im Kolben mit vorgelegtem Kühler und unter Erneuerung des abdestillirenden Wassers so lange gekocht, als das übergehende Destillat noch kleine Fetttropfen zeigt.

Aus dem wässerigen Inhalt der Vorlage, welcher milchig trübe erscheint, sondern sich bald am Boden des Gefässes reichliche Mengen eines farblosen Oeles ab. Es ist dies, wie ich gleich bemerken will, das Dimethylresorcin. Den im Wasser des Destillates gelöst bleibenden Theil dieses Aethers gewinnt man durch Schütteln mit Schwefeläther.

Die im Destillirkolben zurückgebliebene, braun gefärbte, von harzigen Flocken verunreinigte Flüssigkeit enthält neben etwas Resorcin den Monomethylresorcinäther.

Man gewinnt die beiden Körper, indem man die filtrirte und erkaltete Flüssigkeit wiederholt mit Aether schüttelt und nach dem Abdestilliren des letzteren das Monomethylresorcin vom Resorcin durch fractionirte Destillation trennt.

Monomethylresorcin $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OH. \end{matrix} \right.$

Der Körper stellt nach dem Reinigen durch wiederholtes, fractionirtes Destilliren eine wasserklare oder schwach gelb gefärbte, das Licht stark brechende, ölige Flüssigkeit dar, welche eine grössere Dichte hat als das Wasser, an sich einen wenig intensiven, wenig charkateristischen Geruch zeigt, in verdünnter weingeistiger Lösung aber nicht unangenehm aromatisch riecht. Das Monomethylresorcin löst sich in nicht unerheblicher Menge im kalten, reichlicher im siedenden Wasser, sehr reichlich im wässrigem Weingeist und fast in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol und Aether.

Die wässrige Lösung hat einen schwach süsslichen, hinterher brennenden Geschmack und reagirt völlig neutral. Mit alkoholischer

Kalilösung gesteht dieser Aether zu einem dicken Syrup, welcher sich an der Luft rasch braunroth färbt.

Mit Eisenchlorid wird die wässrige Lösung, wie eine solche des Resorcins, violett gefärbt. Auf — 17.5° C. abgekühlt, verwandelt sich die leicht bewegliche Flüssigkeit in einen dicken, zähflüssigen Syrup ohne jede Spur von Krystallisation, der mit steigender Temperatur, noch unter 0°, wieder leicht beweglich wird.

Er siedet ohne Zersetzung bei 243—244° C. und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

Die Dampfdichte des Monomethylresorcins wurde nach dem von mir modificirten Verfahren von Dumas zu 4.2505 ermittelt, die Theorie verlangt 4.2877.

Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen.

0.167 Gr. Substanz gaben 0.413 Gr. Kohlensäure und 0.101 Gr. Wasser.

Daraus ergiebt sich der Gehalt an

	Gefunden.	Berechnet.
C	67.44 pCt.	67.90
H	6.73 -	6.45

Dimethylresorcin $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \right.$.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind von denen des Monomethylresorcins nur in wenigen Punkten verschieden. Gleich dem letzteren bildet er ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel, welches specifisch schwerer ist als das Wasser, in diesem aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, bei 100° reichlich löslich ist, ebenso wie im wässrigen Weingeist. Mit absolutem Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältniss mischbar. Auf — 17.5° abgekühlt wird er etwas dickflüssiger ohne zu erstarren.

Das Dimethylresorcin siedet bei 214—215° ohne alle Zersetzung und ist mit Wasser erhitzt schon bei 100° vollständig flüchtig.

Seine Dampfdichte wurde zu 4.7050 bestimmt; die Theorie verlangt 4.7718.

I. 0.2880 Grm. Substanz gaben 0.7317 Grm. Kohlensäure und 0.1877 Grm. Wasser.

II. 0.2492 Grm. Substanz gaben 0.6290 Grm. Kohlensäure und 0.1660 Grm. Wasser.

III. 0.1248 Grm. Substanz gaben 0.3198 Grm. Kohlensäure und 0.0865 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	Mittel.	Berechnet.
C	69.28	68.84	69.87	69.33	69.57
H	7.24	7.40	7.70	7.45	7.25.

Die wässrige Lösung des Dimethylresorcins wird durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt.

Beide Methylresorcinäther geben mit Salpetersäure, Chlor und Brom, wie es den Anschein hat nach sehr glatt verlaufenden Reactionen, verschiedene, wenigstens zum Theil gut krystallisirende Derivate, mit deren Studium sich in meinem Laboratorium Herr Hönig befasst, der diese Arbeit auch auf die Methyläther des Brenzcatechins auszudehnen gedenkt, während die diesbezügliche Untersuchung der Abkömmlinge der Hydrochinonmethyläther bereits abgeschlossen ist.

In übersichtlicher Zusammenstellung ergeben sich nun bezüglich der Schmelz- und Siedepunkte der Methyläther der Diphenole folgende Differenzen:

Monomethyläther des

Brenzcatechins, flüssig bei gewöhnlicher Temperatut, siedet bei 199°;

Resorcins, dünnflüssig bei gewöhnlicher Temperatur, zähflüssig bei — 17.5°, siedet bei 243—244°;

Hydrochinons, fest bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei + 53°, siedet bei 243°.

Dimethyläther des

Brenzcatechins, flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 205—206°;

Resorcins, flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, etwas dickflüssig bei 17.5°, siedet bei 214—215°;

Hydrochinons, fest, schmilzt bei 55—56° C., siedet bei 204 bis 205°.

Brünn, Laborat. d. allgem. Chemie an der k. k. technischen Hochschule.

---

224. J. Habermann: Ueber das Glycyrrhizin.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Brünn.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 29. April.)

Die letzte Untersuchung über diesen Bestandtheil der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata* rührt von Gorup-Besanez her und datirt aus dem Jahre 1861 (Ann. d. Chem u. Pharm. Bd. 118, 236).

Uebereinstimmend mit den früheren Angaben beschreibt der genannte Forscher das Glycyrrhizin als ein amorphes, gelblichweisses Pulver etc. Es ist mir gelungen aus dem käuflichen Produkt — bezogen von H. Trommsdorff in Erfurt — durch Behandeln desselben mit Eisessig in bedeutender Menge einen fast farblosen Körper abzu-

sondern, welcher aus Weingeist umkrystallisirt, in meist halbkugeligen, aus prismatischen Nädelchen bestehenden Krystallagregaten anschiesst.

Der Körper ist überaus leicht löslich in Wasser, sehr löslich auch in starkem Weingeist, weniger löslich in absolutem Alkohol und so gut wie unlöslich in Aether. Es hat einen intensiv süssen, hinterher kratzenden Geschmack und zeigt überhaupt in manchen seiner Eigenschaften eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit dem von Gorup-Besanez beschriebenen Glycyrrhizin. So giebt eine weingeistige Lösung desselben mit einer alkoholischen Chlorcalciumlösung einen weissen, flockigen Niederschlag, und eine ähnliche Fällung erzielt man beim Zusammenbringen von Glycyrrhizin mit Bleizucker, beide in weingeistiger Lösung angewendet.

Kocht man das krystallisirte Glycyrrhizin mit Wasser, welches etwa 2 pCt. Schwefelsäure enthält, so scheidet sich ein fester, leicht isabellgelb gefärbter, harzartiger Körper aus, der indessen, abweichend von den Angaben Gorup-Besanez, den charakteristisch süssen Geschmack des Glycyrrhizins zeigt.

Bezüglich der Zusammensetzung differirt das von mir dargestellte krystallisirte Produkt im Kohlenstoffgehalt um mehrere Procente von der von Gorup-Besanez beschriebenen Substanz.

Mit dem Studium dieses Körpers und seiner Derivate bin ich beschäftigt.

---

225. M. Hönig und M. Rosenfeld: Zur Kenntniss des Traubenzuckers.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. techn. Hochschule zu Brünn.

(Eingegangen am 29. April.)

Behandelt man eine Auflösung von Glucose in absolutem Alkohol mit Natriumäthylat, so scheidet sich ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der an der Pumpe rasch filtrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen, nach dem Pressen und Trocknen über Schwefelsäure ein weisses bis gelblich weisses, leicht zerreibliches Pulver von der Zusammensetzung $C_6 H_{11} NaO_6$ — Natriumglucosat — darstellt.

I. 0.2029 Gr. Substanz gaben 0.2628 Gr. Kohlensäure und 0.1051 Gr. Wasser.

II. 0.2305 Gr. Substanz gaben 0.2998 Gr. Kohlensäure und 0.1280 Gr. Wasser.

III. 0.3006 Gr. Substanz gaben 0.1048 schwefelsaures Natron.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_6	35.64	35.32	35.47	—
H_{11}	5.44	5.73	5.69	—
Na	11.38	—	—	11.29
O_6	47.54	—	—	—
	100.00			

Dieses Metallderivat ist ähnlich wie die übrigen bisher dargestellten Metallsubstitutionsprodukte der Glucose — nur in erhöhtem Grade — äusserst hygroskopisch. Schon nach kurzem Liegen an der Luft wird es durchscheinend und klebrig, wobei, ebenso wie beim Zusammenbringen mit Wasser Rückbildung zu Glucose und Natriumoxydhydrat einzutreten scheint.

Beim Erhitzen desselben in einem Wasserstoffstrome bis zur Kochhitze des Wassers treten zwei Moleküle Wasser aus, wobei es sich zu einer braunen, schwammartig aussehenden, amorphen Masse aufbläht. Diese Umsetzung beginnt bereits bei wenig über 70° C. und kennzeichnet sich äusserlich durch den Eintritt des Farbenwechsels aus Weiss in Braun.

I. 0.7204 Gr. Substanz verloren 0.1274 Gr. Wasser.

II. 1.3834 Gr. Substanz verloren 0.2396 Gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
$2 . H_2O$	17.82 pCt.	17.54	17.32

Um von dem Metallderivate zum Halogensubstitutionsprodukte zu gelangen, behandelten wir Natriumglucosat in feingepulvertem Zustande mit einer alkoholischen Bromlösung. Es trat hierbei völlige Lösung ein und aus derselben schieden sich nach längerem Stehen, indem sich gleichzeitig ein deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Bromoform bemerkbar machte, weisse, blättrige Krystalle aus, deren Analyse ergab, dass wir es mit der der Glucose-Chlornatrium ähnlichen, bekannten Doppelverbindung — „Glucose-Bromnatrium" — zu thun haben.

I. 0.2360 Gr. Substanz gaben 0.0373 Gr. schwefelsaures Natron.

II. 0.2555 Gr. Substanz gaben 0.111 Gr. Bromsilber.

III. 0.3323 Gr. Substanz gaben 0.1324 Gr. Bromsilber.

	Berechnet für $C_{12}H_{24}O_{12}NaBr$.	Gefunden I.	II.	III.
Br	17.27	—	17.15	17.19
Na	4.96	5.12	—	—

Die Bildung dieser Molekularverbindung dürfte zufolge eines secundären Prozesses vor sich gehen. Es scheint sich zuerst durch die Einwirkung des Broms auf Alkohol Bromoform und Bromwasserstoffsäure zu bilden und letztere, als im status nascens, auf die Natriumglucose derart einzuwirken, dass Glucose neben Bromnatrium entsteht,

wodurch alle Bedingungen zur Bildung der bezeichneten Doppelverbindung gegeben sind.

Zur Darstellung des Halogensubstitutionsproduktes scheint es demnach wesentlich zu sein, das Halogen in einer Form zur Einwirkung zu bringen, dass jede Bildung seiner Wasserstoffsäure ausgeschlossen ist. Am geeignetsten hierfür dürfte sich eine Lösung von Brom in Bromoform erweisen.

Ein diesbezüglich angestellter Versuch zeigte auch einen äusserlich günstigen Verlauf, nur gelang es uns bisher nicht das Reactionsprodukt von dem sich gleichzeitig bildenden Bromnatrium völlig zu reinigen, um es einer Analyse unterwerfen zu können.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir Versuche vorbereiten das Natriumglucosat zur Synthese der Glucoside zu benützen, indem wir der Ansicht sind, mit demselben dieses Ziel viel leichter erreichen zu können, als es von Schützenberger mit den Acetylprodukten der Glucose[1]) versucht wurde.

Brünn, Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann.

226. P. Alexeyeff: Eine Bemerkung.

(Eingegangen am 30. April.)

Wenn Hr. Klobukowski in seiner Notiz „Zur Kenntniss des Azonaphtalins" (diese Berichte X, 570) die Resultate wiederholt, welche in unserem Laboratorium von Hrn. Schichutzky erhalten worden und in dem Russ. Chem. Journ. VI, 246 publicirt sind, so wundere ich mich nicht, denn für die deutschen Chemiker ist die russische Literatur „mit sieben Siegeln verschlossen" (vgl. diese Berichte V, 1094). Aber das wusste ich nicht, dass es auch mit der deutschen chemischen Literatur so ist. Denn in diesen Berichten (III, 868) steht: „Alexeyeff findet, dass das Azonaphtalin in seinen Eigenschaften mit der Naphtose von Laurent übereinstimmt", und das ist von Hrn. Klobukowski ganz unbeachtet geblieben.

Kiew, 13./25. April.

227. Otto N. Witt: Wechselwirkung von Amiden mit Amidoazokörpern.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Das Reactionsprodukt des salzsauren Anilins auf Amidoazobenzol ist s. Z. von Griess und Martius entdeckt und beschrieben worden. Die HH. Wichelhaus und v. Dechend haben unsere Kenntnisse

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 160, 94.

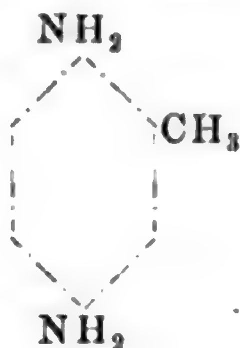
über dasselbe und seine Bildungsweisen neuerdings sehr erweitert. Von Hrn. Caro stammt die Bezeichnung aller aus der Einwirkung von salzsauren Amiden auf Amidoazokörper unter Salmiakabspaltung hervorgehenden Farbstoffe als Induline.

In dem mir soeben zugegangenem Hefte No. 7 der Berichte finde ich die Abhandlung des Hrn. Nietzki, welcher in alkoholischer Lösung bei 160° salzsaures Anilin auf Orthoamidoazotoluol einwirken liess und dabei einen rothen Farbstoff erhielt, den er als ein dem Saffranin ähnliches, aber dem Rosanilin isomeres, in die Klasse der obigen Farbstoffe gehörendes Derivat betrachtet. Da ich bei meinen zunächst nicht zur Publication bestimmten Arbeiten über die Wechselwirkung von Amiden mit Amidoazokörpern eine Anzahl Resultate erhalten habe, die bei Beurtheilung dieser Frage vielleicht nicht ohne Interesse sind, so erlaube ich mir, dieselben hiermit der Gesellschaft vorzulegen.

Bei der Bereitung von Saffranin fiel es mir nämlich auf, dass die von den HH. Hofmann und Geyger als zur Entstehung des Farbstoffs nöthig erklärte Oxydation des mit salpetriger Säure behandelten Toluidins ganz gut unterbleiben kann und dass schon Salzsäure beim Erhitzen den gewünschten Farbstoff zu erzeugen vermag. Ich stellte mir daher reines Amidoazoorthotoluol dar und behandelte dasselbe mit gewogenen Mengen salzsauren Orthotoluidins, wobei ich, wie Hr. Nietzki, der glattern und mässigeren Reaction wegen in weingeistiger Lösung und bei Temperaturen von 150—200° arbeitete.

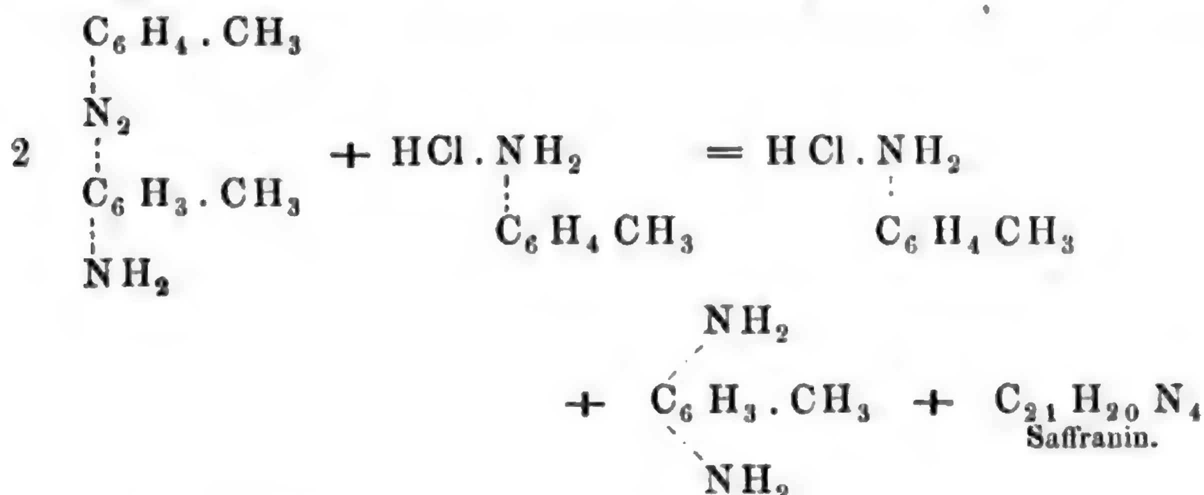
Da unter diesen Verhältnissen das Vorhandensein von Oxydationsmitteln, sowie der oxydirende Einfluss der Luft ganz ausgeschlossen war, so musste ich, als ich dennoch reichliche Mengen Saffranin erhielt, nach einer anderen Deutung des Saffraninprocesses als die bisher übliche mich umsehen.

Das Verständniss der stattgehabten Reaction erschloss sich indess sofort, als ich in den Mutterlaugen meiner Saffraninversuche sehr bedeutende Mengen eines Salzes fand, welches sich von dem gleichfalls vorhandenen salzsauren Orthotoluidin wesentlich unterschied. Dasselbe erwies sich als Chlorhydrat einer in Wasser leicht löslichen Base, deren saure Lösungen durch Oxydationsmittel wie z. B. Eisenchlorid, prachtvoll grün gefärbt wurde. Die naheliegende Vermuthung, dass hier Paratoluylendiamin



vorliege, ward zur Gewissheit, als ich bei der Reduction des Amidoazotoluols denselben Körper neben Toluidin erhielt.

Dieses Resultat erklärt die Saffraninbildung. Unter dem Einfluss der Salzsäure findet eine Reduction eines Moleküls Amidoazotoluol statt, wobei die vier nöthigen Wasserstoffatome theils dem vorhandenen Toluidin, theils einem anderen Moleküle Amidoazotoluol entzogen werden. Aus den Untersuchungen von Hofmann und Geyger aber wissen wir, dass dies die nöthigen Bedingungen für die Saffraninbildung sind. Dieser Farbstoff entsteht daher gemäss folgender Formel



Der Zusatz eines Oxydationsmittels ist daher völlig überflüssig. Andererseits aber genügen sehr geringe Mengen salzsauren Toluidins, da dasselbe stets regenerirt wird; eine Voraussetzung, die durch den Versuch vollkommen bestätigt wurde.

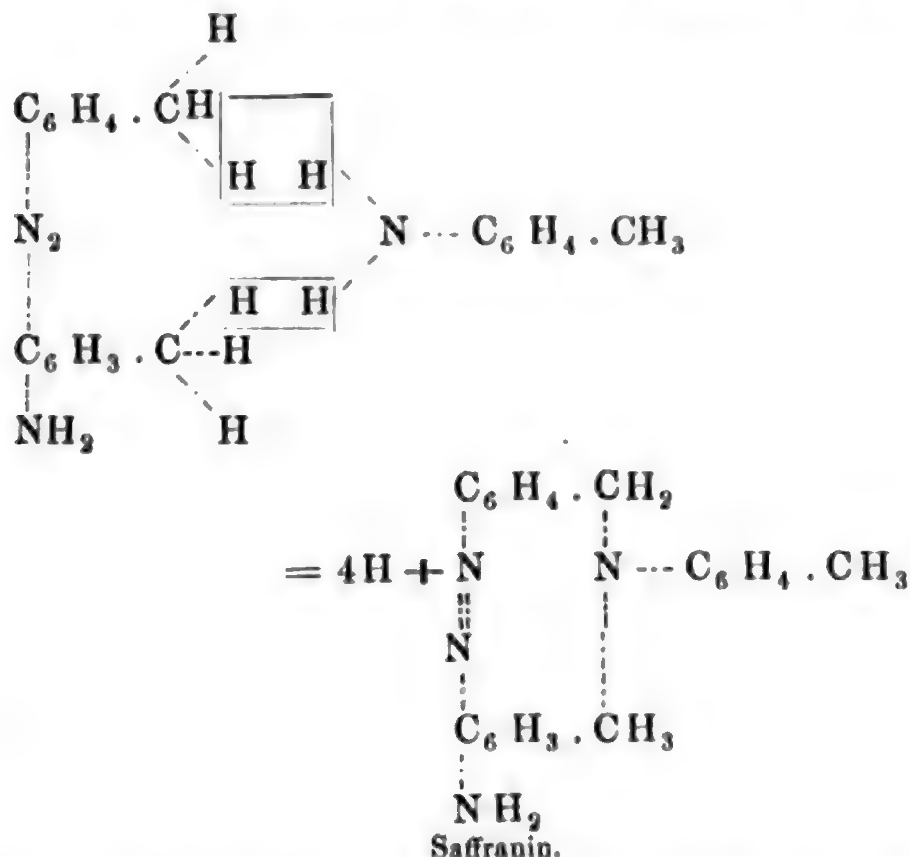
Das Resultat meiner Beobachtung lässt sich im folgenden Satze zusammenfassen:

Bei der Einwirkung salzsaurer aromatischer Amine auf Amidoazokörper entstehen stets Farbstoffe, welche zwei ganz verschiedenen Classen angehören. Reagirt nämlich ein Molekül des einen auf ein Molekül des anderen unter Austritt eines Moleküles Salmiak, so entstehen Körper aus der Classe der Induline; findet aber nur die Abspaltung zweier Moleküle Wasserstoff statt (unter gleichzeitiger Reduction eines zweiten Moleküles des Amidoazokörpers), so gehört der entstandene Farbstoff zu den Saffraninen.

Bei dem zweifellos grossen Nutzen, den die successive Aufstellung verschiedener Rosanilinformeln und deren Discussion gebracht hat, wage ich es, auch für das Saffranin eine Structurformel aufzustellen, welche meiner Ansicht nach dem charakteristischen Verhalten dieses Körpers in mehrfacher Weise Rechnung trägt.

Gemäss meinen s. Z. entwickelten Ansichten über die Constitution der Farbstoffe habe ich geglaubt, in meiner Formel einerseits eine salzbildende Gruppe, andererseits den die färbenden Eigenschaften bedingenden Chromophor berücksichtigen zu müssen. Da ich aber die Bemerkung gemacht habe, dass alle Farbstoffe, denen die Azo-

gruppe als Chromophor zukommt, ungebeizte Baumwolle färben — wie z. B. Chrysoïdin, Bismarkbraun u. a. — Saffranin aber dieselbe Eigenschaft zeigt, so scheint mir dieses Verhalten ein Fingerzeig für die unveränderte Existenz der Azogruppe im Saffranin zu sein. Bis jetzt aber ist eine Fähigkeit der Azogruppe, eine andere als die gelbe Farbe dem von ihr bewohnten Moleküle zu verleihen, nicht bekannt. Ich habe daher die Existenz noch einer zweiten, ebenfalls als Chromophor wirkenden Atomverkettung im Saffraninmolekül angenommen und bin von diesem Gesichtspunkte aus zu der folgenden Formel gelangt:



Saffranin.

Diese Formel erklärt auch die Bildungsweise des Saffranins in ungezwungener Weise. Denn es ist ja natürlich, dass bei der Wasserstoffentziehung die beiden ersten Wasserstoffatome dem Stickstoff des Toluidins entrissen werden. Hat dieses nichts mehr zugeben, so werden die beiden losesten Wasserstoffatome des Amidoazotoluols, also jedenfalls die am Methyl befindlichen abgetrennt. Die freigewordenen Valenzen vereinigen sich zum Complex $CH_2 . N . CH_2$, in welchem die ja auch für das Rosanilin so bedeutsamen Methylengruppen uns wieder begegnen.

Als salzbildende Gruppe wirkt NH_2, während bei grossem Säureüberschuss auch die Gruppe $N(CH_2)_2$ sich an der Salzbildung betheiligt und zur Entstehung der grüngefärbten, zweifach sauren Salze führt, woraus sich denn auch der bekannte Farbenwechsel des Saffranins erklärt.

Die Leukoverbindung des Saffranins wäre der demselben entsprechende Hydrazokörper.

Wenn auch die Natur des Saffranins viel zu ungenügend gekannt ist, als dass eine endgiltige Constitutionsformel gegeben werden könnte, so hat doch mein Schema durch seine Ungezwungenheit mich veranlasst, die vorliegenden Betrachtungen der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Star Works, Brentford, 30. April 1877.

---

228. C. Böttinger: Bemerkung über Ketonsäuren.

(Eingegangen am 30. April.)

Hr. v. Richter fordert mich in dem genannten Aufsatz zur genaueren Darlegung der von mir bei der Darstellung des Klimenko-schen Aethers angewandten Versuchsbedingungen auf. Ich habe viel Brenztraubensäure verbraucht und in Folge dessen nicht zu unbeträchtliche Mengen eines Körpers von den Eigenschaften erhalten, wie sie von Klimenko für seinen Aether angegeben wurden. Ich habe aus 20 Gr. Brenztraubensäure etwas über 2 Gr. einer um 160° siedenden Flüssigkeit erhalten, von welcher ich eben wegen dieser Eigenschaft behauptet habe: „Dieses ist in der That der Klimenko'sche Aether." Welcher Satz noch mehr bedeutet: „Da ein anderer Körper nicht auftritt, folglich muss derselbe" etc.

An einem eingehenderen Studium der Substanz, insonderheit bezüglich der relativen Stellung der Chloratome, bin ich durch eine Notiz des Hrn. Klimenko abgehalten worden, in welcher sich genannter Herr das Studium seines Körpers wahrte.

Hr. v. Richter bestätigt die von mir bei der Reaction beobachteten Erscheinungen, kann aber noch die Entwickelung von mehr oder weniger Kohlenoxyd wahrnehmen. Es wäre mir nun von grossem Interesse zu wissen, in welcher Weise Hr. v. Richter dieses Gas nachgewiesen hat, damit ich mich bei Wiederholung der Versuche nach seinen Angaben richten kann.

Bei Gelegenheit meiner früheren Versuche habe ich dieses Gas nämlich nicht beobachten können, obgleich ich auf dasselbe gefahndet habe. Das Dunkelwerden einer Kupferchlorürlösung beweist nicht das Vorhandensein von Kohlenoxyd. Ich habe oft versucht (bei meinen Reactionen) die krystallisirte Verbindung des Gases mit Kupferchlorür zu gewinnen, doch vergeblich, aber ebenso oft hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dass die in Folge des Durchleitens von Gasen, in welchen ich neben Kohlensäure Kohlenoxydgas vermuthete, fast undurchsichtig gewordene Lösung keine Spur Kohlenoxyd enthielt. —

Hr. v. Richter findet endlich, dass die Bildung der Brenztraubensäure aus Weinsäure kein einfacher Process ist. Gewisse Gründe haben mich auch zu dieser Ansicht gelangen lassen und verweise ich deshalb auf meine demnächst in den Annalen für Chemie und Phar-

macie erscheinende Abhandlung: „Beitrag zur Kenntniss der Brenztraubensäure“.

Meine Gründe sind indessen andere als die des Hrn. v. Richter. Doch möchte ich hier nur wenige Worte der Erklärung dafür abgeben, weshalb ich mir früher diesen Bildungsprocess als einen wesentlich einfachen dachte. Vergleicht man die Quantitäten der bei der Destillation gebildeten Essigsäure und der Brenztraubensäure (sammt deren Abkömmlingen), so findet man leicht, dass erstere in mehr als der doppelten Menge vorhanden ist. Ich glaubte nun nicht fehl zu gehen, wenn ich diese Erscheinung als die Folge eines Theilprocesses auffasste, derart dass etwa nur $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ der Weinsäure (resp. des durch die Anhydridbildung entstandenen complicirteren Körpers) in Kohlensäure und Brenztraubensäure (und deren Abkömmlinge), der Rest aber zur Bildung von Essigsäure, Kohlenoxyd und anderweitigen flüchtigen organischen Substanzen verwendet würde.

Ich habe diese Betrachtung früher nicht veröffentlicht und dieselbe auch nicht in meine grössere Abhandlung aufgenommen, weil ich den Beweis ihrer Richtigkeit nicht habe führen können.

P. S. Die Brenztraubensäure wurde unter Einhaltung von Pausen tropfenweise auf das Phosphorchlorid fliessen gelassen und die Reaction durch starkes Abkühlen (Kältemischung) gemässigt.

Darmstadt, den 29. April 1877.

---

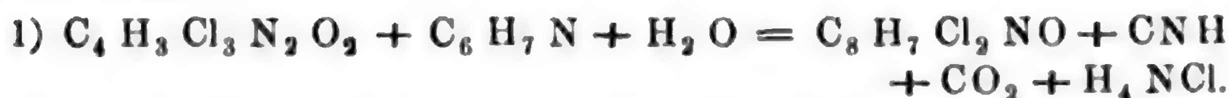
229. C. O. Cech: Ueber die Einwirkung der Amine auf Chloral.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXXVIII.)

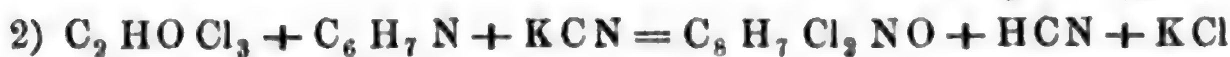
(Eingegangen am 29. April.)

In einer früheren Mittheilung habe ich nachgewiesen, dass man aus dem Chloralcyanidcyanat durch einfaches Zusammenbringen desselben mit Anilin in der Kälte das Chloralanilid erhalte, während man direct aus dem Chloralhydrat das Anilid nur dann erhält, wenn man einem Gemisch von Chloral und Anilin eine Lösung von Kaliumcyanid hinzufügt.

Das Anilid bildet sich in den genannten Fällen nach den Gleichungen:



$$1)\ C_4H_3Cl_3N_2O_2 + C_6H_7N + H_2O = C_8H_7Cl_2NO + CNH + CO_2 + H_4NCl.$$



$$2)\ C_2HOCl_3 + C_6H_7N + KCN = C_8H_7Cl_2NO + HCN + KCl$$

Da die Theorie ausser dem Monanilid noch weitere Anilide des Chlorals in Aussicht stellt, so war es von Interesse zu versuchen, ob bei der Behandlung des Chloralanilids mit Anilin nicht noch ein zweiter respective dritter Phenylrest in das Molecul eintreten werde.

Das Monanilid löst sich in Anilin, beim Erwärmen des Gemisches entwickeln sich Dämpfe von Isocyanphenyl und der Körper zersetzt sich, ohne weitere Phenylreste aufzunehmen.

Chloralcyanidcyanat und Toluidin.

Um festzustellen, ob der oben erwähnte Einfluss des Kaliumcyanids bei der Bildung der Amide des Chlorals auch bei anderen Aminen maassgebend sei, wurde zuerst eine Lösung von krystallisirtem Toluidin mit Chloralcyanidcyanat zusammengebracht.

Das Gemisch beider Substanzen erwärmt sich sogleich unter Bildung von Blausäure und man erhält eine, in kleinen glänzenden Schuppen erstarrende, krystallinische Masse. Dieser Körper ist in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aus letzterem in schneeweissen, atlasglänzenden Schuppen, aus alkoholischen Lösungen fällt er durch Wasser in Flocken aus; er löst sich in siedendem Wasser und wird aus demselben in Form eines massigen, flockigen Niederschlages erhalten. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 153°, er sublimirt in schönen, zollangen Nadeln unzersetzt. Mit Alkalien gekocht zerfällt er unter Entwicklung von Isonitril; in heissen Säuren löslich, krystallisirt er aus denselben unverändert heraus.

Analysirt ergab die Substanz Werthe, welche zu der Formel

$$C_9\,H_9\,Cl_2\,NO = N \begin{cases} C_7\,H_7 \\ H \\ C_2\,Cl_2\,HO \end{cases}$$

führen.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.
C	108	49.77	50.30	49.20			
H	9	4.14	4.55	4.88			
Cl	71	32.26	—	—	32.20	31.54	
N	14	6.45	—	—	—	—	6.66
O	16	7.38	—	—	—	—	—
	218	100.00.					

Der neue Körper ist also das Chloraltoluidid oder das Tolylamidodichloraldehyd.

Um festzustellen, ob sich dieses Amid auch direct aus dem Chloralhydrat erhalten lasse, wurde eine Lösung von Chloralhydrat und salzsaurem Toluidin mit Kaliumcyanid versetzt. Unter heftiger Blausäureentwicklung erwärmt sich die Mischung und binnen kurzer Zeit hat sich die milchige Flüssigkeit mit atlasglänzenden Krystallschuppen durchsetzt. Es verläuft also in beiden Fällen auch hier die Reaction analog wie beim Anilin nach den Gleichungen:

1) $C_4\,H_3\,Cl_3\,N_2\,O_2 + C_7\,H_9\,N + H_2\,O = C_9\,H_9\,Cl_2\,NO + CNH + CO_2 + H_4\,NCl$

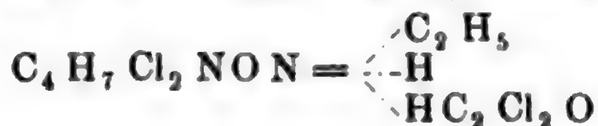
2) $C_2\,HOCl_3 + C_7\,H_9\,N + KCN = C_9\,H_9\,Cl_2\,NO + HCN + KCl.$

Chloralcyanidcyanat und Aethylamin.

Chloralcyanidcyanat und Aethylamin zusammengebracht reagiren unter so starker Wärmeentwicklung auf einander, dass das Gemisch gekühlt werden muss; es entweicht Blausäure in Strömen und die Flüssigkeit erstarrt zu einer gelben, strahligen Masse.

Das Reactionsproduct ist in Aether und Alkohol löslich, aus welchen es in körnigen, gelben Krystallen rein erhalten wird, es schmilzt bei 45° und ist sublimirbar; mit Wasser, Säuren und Alkalien gekocht zerlegt sich der Körper.

Analysirt liefert die Substanz Werthe, welche zu der Formel

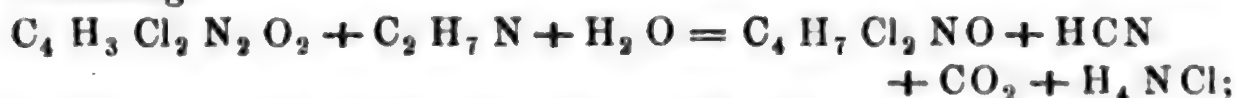


$$C_4H_7Cl_2NON = \begin{cases} C_2H_5 \\ H \\ HC_2Cl_2O \end{cases}$$

führen.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C	48	30.96	30.71	30.81		
H	7	4.51	4.79	4.60		
Cl	71	45.16	—	—	45.00	
N	14	9.03	—	—	—	9.72
O	16	10.34				
	156	100.00				

Die Bildung des Aethylamidodichloraldehyd erfolgt nach der Gleichung:



$$C_4H_3Cl_2N_2O_2 + C_2H_7N + H_2O = C_4H_7Cl_2NO + HCN + CO_2 + H_4NCl;$$

direct aus dem Chloralhydrat erhält man auch hier das entsprechende Amid, wenn man dem Gemische von Aethylamin und Chloral eine Lösung von Kaliumcyanid hinzufügt.

Nachdem durch obige drei Fälle nachgewiesen wurde, dass sich aus dem Chloralhydrat Amide nur bei Gegenwart von Kaliumcyanid erhalten lassen, so wäre der Weg zur Darstellung anderer, namentlich jener aus den Polyaminen resultirender Amide vorgezeichnet. Die Darstellung dieser Substanzen habe ich nicht weiter verfolgt.

---

230. W. Klobukowsky: Zur Kenntniss der Rufigallussäure.

Dritte Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXIX.)

(Eingegangen am 19. April.)

Schon früher habe ich erwähnt[1]), dass zahlreiche Versuche die Anzahl der Acetylgruppen in der Acetylrufigallussäure festzustellen zu keinem Resultate geführt haben. Ich konnte mich nicht ent-

[1]) Diese Berichte IX, 1257.

schliessen diese Untersuchung aufzugeben und bin in letzter Zeit bemüht gewesen, auf neuen Wegen zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Die in Gemeinschaft mit E. Nölting[1]) gemachte Beobachtung, dass die Salzsäure selbst bei 250° ohne Einwirkung auf die Rufigallussäure ist, führte zu dem Versuche die Essigsäure in der Acetylrufigallussäure, um sie bestimmen zu können, mittelst Salzsäure in Freiheit zu setzen. In dem Ende wurde Normalsalzsäure in Anwendung gebracht, so dass sich die nach der Zersetzung freigewordene Essigmittelst Normalalkali bestimmen liess. Die Operation wurde in zugeschmolzenen Röhren bei 150° vorgenommen, allein selbst nach mehrstündigen Erhitzen war die Umwandlung keine vollständige, so dass diese Methode sich ebenfalls als unbrauchbar erwies.

Einwirkung von Monochloracetylchlorid.

Statt der Acetylgruppen versuchte ich nun die Monochloracetylgruppe C_2H_2ClO in die Rufigallussäure einzuführen.

Da ich das Monochloressigsäureanhydrid[2]) nicht erhalten konnte, so brachte ich das Monochloracetylchlorid in Anwendung. Zu dem Zwecke wurden 10 Grm. Rufigallussäure mit 80 Grm. Monochloracetylchlorid am Rückflusskühler, welcher durch eine Chlorcalciumröhre verschlossen war, 18—20 Stunden lang erhitzt. Die Operation wurde unterbrochen, als die Reactionsmasse sich nicht weiter veränderte und die Entwicklung von Salzsäuregas nicht weiter beobachtet wurde. Die Reaction verlief nicht so glatt, wie bei der Einwirkune von Essigsäureanhydrid auf Rufigallussäure.

Die gelblich gewordene Masse wurde durch Filtriren von gebildeter Monochloressigsäure und unzersetzt gebliebenem Monochloressigsäurechlorid getrennt, mit Eisessig zunächst gewaschen und dann ausgekocht. Es löste sich wenig davon und das Gelöste krystallisirte theils nach dem Erkalten, theils nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in mikroskopischen Nadeln von gelbbrauner Farbe.

Eine Verbrennung und eine Chlorbestimmung nach der E. Kopp'-schen Methode zeigten, dass nur eine Monochloracetylgruppe eingeführt worden war.

Der Formel

$$C_{14}H_7O_8 . C_2H_2ClO$$

entsprechen folgende Werthe:

[1]) Diese Berichte VIII, 982.

[2]) Der Versuch, das Monochloressigsäureanhydrid aus wasserfreiem monochloressigsaurem Kalium mit Monochloracetylchlorid darzustellen, ist nicht gelungen. Die beiden Substanzen zusammengebracht, reagirten auf einander, beim Erhitzen destillirte eine hochsiedende zu Krystallen erstarrende farblose Flüssigkeit, die aber zum grössten Theil aus Monochloressigsäure bestand.

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{16}	192	50.46	50.82	—
H_9	9	2.36	2.78	—
Cl	35.6	9.33	—	8.87
O_9	144	37.84	—	—
	380.5	99.99		

Dieser Körper ist in Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol unlöslich, in Eisessig schwar löslich. In concentrirter Kalilauge löst er sich mit indigoblauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf.

Als Rückstand nach dem Auskochen mit Eisessig blieb ein gründgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver zurück, welches nicht weiter untersucht wurde.

Es führte also auch diese Methode, durch Einführung von Monochloracetylgruppen die Anzahl der Hydroxyle in der Rufigallussäure zu bestimmen, zu keinem Resultate.

Auch mit Benzoylchlorid behandelt, lieferte Rufigallussäure ein Product, welches sich aber seiner Unlöslichkeit wegen zur Untersuchung nicht eignete.

Zersetzung der Acetylrufigallussäure mittelst Kalilauge.

Rufigallussäure löst sich in concentrirter Kalilauge mit schön indigoblauer Farbe auf. Die alkalische Lösung zieht beim Stehen an der Luft oder beim Kochen mit Begierde Sauerstoff an, indem schwarze Producte gebildet werden; aus der Lösung wird durch Säure verunreinigte Rufigallussäure niedergeschlagen. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre findet indessen keine Veränderung statt und die Rufigallussäure fällt auf Zusatz von Säure in schönen, orangegelben Flocken nieder. Auf dieses Verhalten schien sich endlich eine zuverlässige Bestimmung der Essigsäure in der acetylirten Rufigallussäure gründen zu lassen, da man aus einer Rufigallussäure mit sechs Acetylgruppen durch Verseifung und subsequente Behandlung mit Salzsäure eine wesentlich geringere Menge von Rufigallussäure erhalten musste, als aus einer vierfach acetylirten. Der Procentgehalt an ausgeschiedener Rufigallussäure ist in der That ein höchst verschiedener, je nachdem das behandelte Product sechs oder vier Acetylgruppen erhält; sechfach acetylirte Rufigallussäure liefert beim Verseifen 54.67 pCt., vierfach acetylirte hingegen 64.40 pCt. Rufigallussäure.

Die Analyse des schon früher [1]) beschriebenen Acetylderivates nach dieser Methode wurde auf folgende Weise ausgeführt. Die ge-

[1]) Diese Berichte IX, 1257.

wonnene Substanz wurde in einen konischen Kolben gebracht, welcher mit einem dreifach durchbohrten Kautschuckpfropfen verschlossen wurde. Die eine Oeffnung dient zur Aufnahme eines Scheidetrichters, welcher zuerst mit Kalilauge, dann mit Salzsäure gefüllt wird. Durch die zweite Oeffnung wird die Verbindung mit dem Wasserstoffapparate hergestellt und durch die dritte endlich trägt ein zu feiner Spitze ausgezogenes Glasrohr zur Ableitung, durch welches der Wasserstoff und der beim Kochen sich entwickelnde Dampf austritt. Man beginnt damit den Wasserstoff so lange durch den Apparat zu leiten, bis alle Luft ausgetrieben ist, was in 10—15 Minuten zu erreichen ist. Nunmehr öffnet man den Hahn des Scheidetrichters und läss 25—50 Cc. concentrirter Kalilauge einfliessen, erwärmt gelinde, bis Alles gelöst ist. Alsdann lässt man ebenfalls durch den Scheidetrichter 25—59 Cc. Wasser eintreten und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, bei welcher Temperatur sie 20—30 Minuten gehalten wird. Während der ganzen Operation geht ein continuirlicher Strom Wasserstoff durch den Apparat. Man hat jetzt nur noch einen Ueberschuss von Salzsäure zufliessen zu lassen. Nach dem Ausfallen der Rufigallussäure wird mit heissem Wasser gewaschen, in welchem sie vollkommen unlöslich ist, und die Flüssigkeit von dem abgesetzten Niederschlage abgegossen. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung dieser Operation, welche wesentlich beschleunigt wird, wenn man jedesmal ein Paar Tropfen Salzsäure zusetzt, ist der Niederschlag nahezu ausgewaschen. Die decantirte Flüssigkeit lässt man durch ein bei 130° getrocknetes und gewogenes Filter laufen, auf welchem der ganze Niederschlag gesammelt und schliesslich mit heissem Wasser gewaschen wird; er ist dann vollkommen frei von Chlorkalium.

Der Niederschlag wird bei 130° getrocknet und gewogen.

Die auf beschriebene Weise ausgeführten Analysen der Acetylrufigallussäure lieferten folgende Zahlen:

I. 0.4298 Grm. Substanz lieferten 0.2332 Grm. oder 54.25 pCt. Rufigallussäure.

II. 0.3758 Grm. Substanz lieferten 0.2034 Grm. oder 54.12 pCt. Rufigallussäure.

Wie bereits bemerkt, verlangt die Theorie aus der sechsfach acetylirten Verbindung $C_{14} H_2 (C_2 H_3 O)_6 O_8$ 54.68 pCt. Rufigallussäure.

Diese Zahlen müssen als ein unzweifelhafter Beweis angesehen werden, dass die acetylirte Rufigallussäure sechs Acetylgruppen enthält.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab Zahlen, welche, wenn auch der procentische Unterschied zwischen vier- und sechsfach acetylirter Rufigallussäure sehr unbedeutend ist, gleichwohl mehr für Hexacetylrufigallussäure stimmen.

0.2350 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0.0814 Grm. Wasser und 0.4822 Grm. Kohlensäure.

Die Formeln:

1) $C_{14}\,H_4\,(C_2\,H_3\,O)_4\,O_8$ und 2) $C_{14}\,H_2\,(C_2\,H_3\,O)_6\,O_8$

entsprechen folgenden Werthen:

	Theorie I.	Theorie II.	Versuch.
C	55.93	56.11	55.96
H	3.38	3.59	3.83

Nachdem mir nunmehr eine genaue Methode zur Bestimmung der Acetylgruppen in der acetylirten Rufigallussäure zu Gebote stand, schien es von Interesse, die von H. Schiff[1]) dargestellte und analysirte Verbindung mit Hülfe derselben ebenfalls zu analysiren.

Die von dem genannten Forscher befolgte Methode die Zahl der Acetylgruppen in der Rufigallussäure zu bestimmen, hat mir so wenig übereinstimmende Resultate geliefert, dass ich geneigt bin, die von H. Schiff gefundene Zahl, welche vier Acetylgruppen in dem von ihm untersuchten Präparate andeutet, für eine zufällige zu halten. Die Ursache der Ungenauigkeit scheint mir dadurch bedingt zu sein, dass die Rufigallussäure bei Gegenwart von Magnesia, wie von Alkalien, durch den Sauerstoff der Luft verändert wird. Es schien mir wahrscheinlich, dass die von H. Schiff dargestellte Verbindung ebenfalls sechs Acetylgruppen enthalten möge und dass er durch die Anwendung einer in diesem speciellen Fall unzuverlässigen Methode der der Analyse zu der Annahme geführt worden sei, dass die von ihm entdeckte Verbindung eine vierfach acetylirte sei. Die nach seiner Vorschrift durch Kochen von Rufigallussäure mit Essigsäureanhydrid gewonnene Acetylverbindung krystallisirte in gelben Nadeln, welche, was Form und Farbe anbelangt, der von mir unter Druck dargestellten Acetylverbindung in jeder Beziehung ähnlich waren. Der bei 140° getrocknete Körper nach der oben beschriebenen Methode analysirt, lieferte in der That Zahlen, welche mit den der sechsfach acetylirten Rufigallussäure entsprechenden Werthen übereinstimmen.

0.4096 Grm. Substanz lieferten 0.2226 Grm. oder 54.34 pCt. Rufigallussäure. Die Theorie verlangt 54.67 pCt.

Die für die Bestimmung der Acetylgruppen in der Acetylrufigallussäure oben angegebene Methode hat sich für das acetylirte Reductionsproduct als nicht brauchbar erwiesen, denn es wird durch kochendes Kali in einem nicht vollkommen unlöslichen und an der Luft sich zersetzenden Körper verwandelt.

Die Anzahl der Hydroxylgruppen in jenem Product muss vor der Hand unentschieden bleiben, jedoch verleiht seine Entstehung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 170, 81.

aus der Rufigallussäure der Annahme Wahrscheinlichkeit, dass auch diese Verbindung sechs Hydroxylgruppen enthält.

Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Kalilauge.

Rufigallussäure wurde mit einem Ueberschusse von Jodmethyl bei Gegenwart von Kali, Wasser und etwas Methylalkohol drei bis vier Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war eine rothe, in Wasser unlösliche, pulverige Masse entstanden, welche vom Wasser und überschüssigem Jodmethyl befreit, nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Essigäther vollkommen rein erhalten wurde.

Der in prachtvollen goldglänzenden Blättchen oder lanzettenförmigen Nadeln krystallisirende Körper ist in Aether unlöslich, schwer löslich in kochendem Alkohol, aus welchem er beim Erkalten nahezu vollständig ausfällt. Er ist leicht löslich in Essigäther und Eisessig. Von concentrirter Kali- oder Natronlauge wird er schwer und erst beim Kochen mit rother Farbe, von concentrirter Schwefelsäure leicht mit carmoisinrother Farbe gelöst; aus der letzten Lösung fällt Wasser gelbe Flocken aus. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 220°, ist jedoch nicht genau zu bestimmen.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen deuten auf eine vierfach methylirte Rufigallussäure.

Die Formel

$$C_{18}H_{16}O_8 = C_{14}H_4(CO_3)_4O_8$$

verlangt

	Theorie.		Versuch.
C_{18}	216	60.00	60.29
H_{16}	16	4.45	4.59
O_8	128	35.56	—
	360	100.00.	

Einwirkung von Jodäthyl bei Gegenwart von Kali.

Rufigallussäure auf eben dieselbe Weise mit Jodäthyl behandelt, liefert einen rothen, in Wasser unlöslichen pulverigen Körper, der nach dreimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in schönen rubinrothen Nadeln von vollendeter Reinheit erhalten wurde.

Sie sind in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich, und krystallisiren nach dem Erkalten beinahe vollständig wieder heraus. In Aether sind sie schwer löslich, leicht löslich dagegen in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigäther und heissem Eisessig.

In concentrirter Kali- oder Natronlauge löst sich die Aethylverbindung beim Kochen nur schwierig mit rother Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit carmoisinrother Farbe, Wasser fällt aus der Lösung weisse Flocken. Sie schmelzt etwas über 180°.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Tetrāthylrufigallussäure entsprechen.

Die Formel

$$C_{22}H_{24}O_8 = C_{14}H_4(C_2H_5)_4O_8$$

verlangt

	Theorie.		Versuch.
C_{22}	264	63.46	63.18
H_{24}	24	5.76	6.02
O_8	128	30.78	—
	416	100.00.	

Einwirkung von Jodäthyl auf Tetraäthylrufigallussäure.

Da die Rufigallussäure, wie ich bereits nachgewiesen habe, sechs Hydroxylgruppen enthält, so lag der Gedanke nahe, dass bei einer weiteren Behandlung mit Jodäthyl die Wasserstoffatome der beiden letzten Hydroxylgruppen der Tetramethyl- oder Aethylrufigallussäure ebenfalls durch Methyl- oder Aethylradicale ersetzt werden können.

Um diese Frage experimentell zu entscheiden, wurde zuerst Tetraäthylrufigallussäure dargestellt und nach Beendigung der Reaction dem Gemenge in der Röhre von Neuem Kali und Jodäthyl im Ueberschusse zugesetzt und die Digestion bei 120° bis 130° während weiteren vier Stunden fortgesetzt. Der feste Rückstand von der Flüssigkeit durch Absaugen befreit, zeigte eine goldgelbe Farbe. Er wurde aus verdünntem Alkohol, in dem er beim Erwärmen leicht löslich ist, in schönen orangegelben Nadeln rein erhalten. Die Verbindung löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heissem Eisessig mit gelber Farbe auf. Aus Schwefelkohlenstoff scheidet sie sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in strahligen Gruppen gelber Nadeln aus.

Von Natron- oder Kalilauge wird sie gar nicht aufgelöst, die gelbe Farbe geht beim Kochen nur oberflächlich in Roth über; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit carmoisinrother Farbe auf, durch Wasser fallen aus der Lösung gelbe Flocken. Der Schmelzpunkt liegt etwa über 140°.

Zwei Verbrennungen haben unzweifelhaft die Formel

$$C_{26}H_{32}O_8 = C_{14}H_2(C_2H_5)_6O_8$$

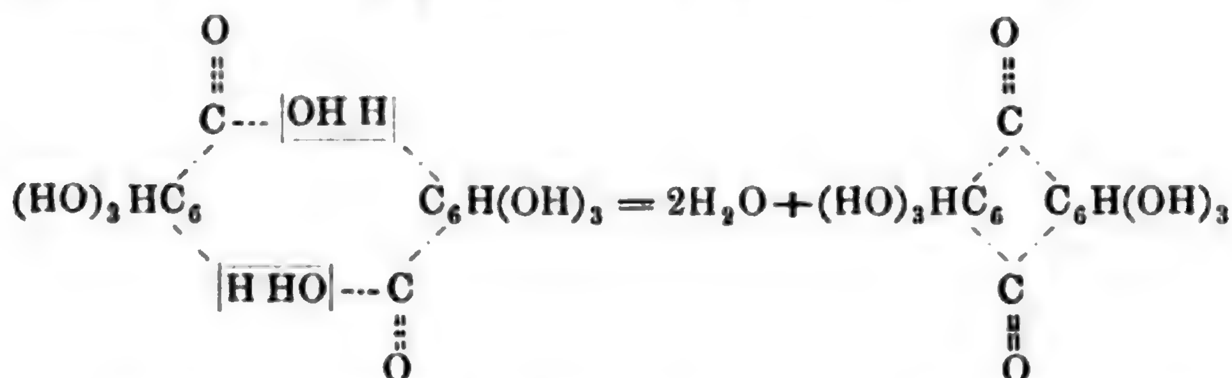
festgestellt, woraus sich ergiebt, dass die in Rede stehende Substanz in der That die erwartete Hexäthylrufigallussäure ist.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{26}	312	66.10	65.82	65.73
H_{32}	32	6.77	6.96	7.04
O_8	128	27.12	—	—
	472	99.99.		

Bei der Tetramethylrufigallussäure wurde ähnliche Einwirkung beobachtet, aber nicht weiter verfolgt.

Durch die Darstellung und Analyse der sechsfach acetylirten Rufigallussäure, sowie der oben beschriebenen Hexaethylrufigallussäure, scheint es mir in unzweifelhafter Weise festgestellt, dass die Rufigallussäure in der That sechs Hydroxylgruppen enthält. Sie ist demnach kein zur Benzolreihe gehörender Körper, sondern ein Anthracenderivat, beziehungsweise ein Hexoxyanthrachinon. Die von Jaffé [1]) später von E. Nölting und mir [2]) gegebene Structurformel der Rufigallussäure, die sich im Uebrigen von der Jaffé'schen nur insofern unterscheidet, als sie der neuen Structurformel des Anthracens entspricht, hat sich mithin vollkommen bestätigt.

Demnach entsteht die Rufigallussäure aus 2 Moleculen Gallussäure unter Austritt von 2 Moleculen Wasser in der Weise, dass die zwei Hydroxyle der Carboxylgruppen sich wechselseitig mit je einem Wasserstoffatome des Kernes vereinigen, während die Hydroxylgruppen desselben unangegriffen bleiben und wirklich ein Hexoxyanthrachinon entsteht, was durch folgendes Schema veranschaulicht wird:



Die relative Stellung der Hydroxylgruppen in der Rufigallussäure wird so lange unentschieden bleiben müssen, als die Stellungsfrage der Hydroxyle in der Gallussäure noch unerklärt sein wird.

In der Hoffnung, dass aus Protocatechusäure oder einem Gemenge von Gallussäure und Salicylsäure durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure der Rufigallussäure analoge Körper entstehen würden, habe ich auch diese Säuren in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Protocatechusäure gab nach der Behandlung mit Schwefelsäure nur kleine Mengen eines in Wasser unlöslichen schwarzbraunen Niederschlages.

Ein Theil Gallussäure mit zwei Theilen Salicylsäure wurde mit dem 5—6fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben mit eingesenktem Thermometer allmälig bis auf 115° erhitzt. Diese Lösung zeigte dieselben Farbenreactionen, wie sie bei der Bildung von Rufigallussäure beobachtet werden, es entstand schliesslich eine carmoisinrothe Flüssigkeit. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde dieselbe

[1]) Diese Berichte, III, 694.
[2]) Diese Berichte, VIII, 931.

in kaltes Wasser gegossen, wobei ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag entstand. In der Flüssigkeit konnte mit Eisenchlorid keine Gallussäure nachgewiesen werden, es zeigte sich nur schwache violettrothe Färbung, von Spuren Salicylsäure herrührend.

Durch Decantation wurde der Niederschlag von der Schwefelsäure befreit, getrocknet und mit durch Eisessig angesäuertem Alkohol ausgekocht. Der Körper löste sich sehr schwer darin auf. Nach dem Erkalten und schliesslich nach dem Abdestilliren des Alkohols schieden sich rubinrothe mikroskopische Nadeln aus. Sie zeigten die Reactionen der Rufigallussäure; von concentrirter Schwefelsäure wurden sie mit carmoisinrother, von Kali mit prachtvoll indigoblauer Farbe aufgenommen.

Etwas über 120° getrocknet, nahm der Körper eine gelblichbraune Farbe an. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den Werthen der Rufigallussäure stimmen.

Die Formel $C_{14} H_8 O_8$ verlangt

	Theorie.		Versuch.
C_{14}	168	55.26	55.00
H_8	8	2.63	2.99
O_8	128	42.10	—
	304	99.99.	

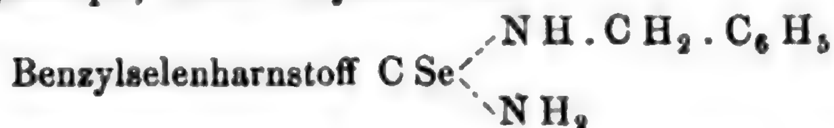
Hätte sich 1 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Gallussäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigt, so hätte man ein Tetraoxyanthrachinon erhalten müssen:

$$(C_7 H_6 O_3 + C_7 H_6 O_5) - 2 H_2 O = C_{14} H_8 O_6.$$

Correspondenzen.

231. H. Schiff, aus Turin, den 13. April 1877.

Lässt man nach P. Spica (Gazz. chim.) salzsaures Benzylamin und Selenocyankalium in kalter wässeriger oder alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so scheidet sich in letzterem Falle Chlorkalium aus und das Filtrat, zuerst auf dem Wasserbad und dann im Vacuo abgedampft, liefert Krystalle von:



Benzylselenharnstoff $C\,Se \begin{cases} NH . CH_2 . C_6 H_5 \\ NH_2 \end{cases}$

Bei Anwendung warmer Lösungen scheidet sich viel Selen ab und man erhält nur wenig und unreines Produkt. — Die neue Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und die Lösungen

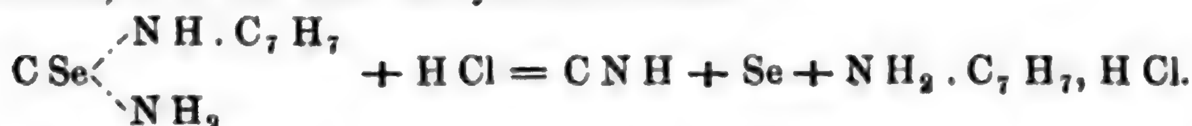
zersetzen sich leicht unter Absatz von Selen; sie schmilzt gegen 70° unter theilweiser Zersetzung. Auch Säuren, selbst Essigsäure, bewirken Abscheidung von Selen, und selbst die krystallisirte Verbindung röthet sich an der Luft.

Salzsaures Dibenzylamin und Selenocyankalium, in sehr wenig warmen Wassers gelöst, geben beim Erkalten Krystalle von:

Dibenzylselenharnstoff $CSe\langle^{N(CH_2C_6H_5)_2}_{NH_2}$

Auch hier werden besser alkoholische Lösungen angewandt. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissen Wassers gereinigt, erhält man die Verbindung in dünnen, farblosen Prismen oder in sternartig gruppirten Nadeln, welche in Alkohol, Aether und in heissem Wasser leicht löslich sind und bei 150° anfangen, sich zu zersetzen. Säuren zersetzen die Verbindung unter Abscheidung von Selen. — Versuche, in verschiedenartiger Weise dem Sulfocarbanilid und dem Sulfocarbotoluid entsprechende Selenverbindungen darzustellen, führten nicht zu günstigen Resultaten, da die erhaltenen Lösungen sich schon beim Eindunsten bei mittlerer Temperatur zersetzten. Der Verfasser ist übrigens damit beschäftigt, die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Selenocyanäthylen und von Benzylamin auf Selenocyanbenzyl zu studiren.

Zur quantitativen Bestimmung des Selens bediente sich Spica des Verhaltens der concentrirten Salzsäure, welche die betreffenden Verbindungen, unter Abscheidung sämmtlichen Selens und unter Entwickelung von Blausäure in die entsprechenden Benzylaminsalze umwandelt, z. B. bei dem Benzylselenharnstoff:



$$CSe\langle^{NH.C_7H_7}_{NH_2} + HCl = CNH + Se + NH_2.C_7H_7, HCl.$$

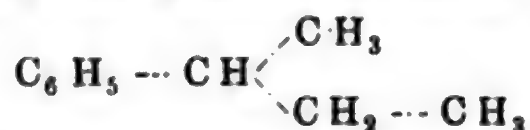
Für salzsaures Benzylamin wurde der Schmelzpunkt 240° und für salzsaures Dibenzylamin (mit Limpricht's Angabe übereinstimmend) 256° gefunden.

Zur Darstellung reiner Mangansalze lässt man nach A. Pizzi (Gazz. chim.) die von der Chlorbereitung herrührende Flüssigkeit mit granulirtem Zink kochen, so lange noch Einwirkung statt hat. Die filtrirte, namentlich von Eisen befreite Flüssigkeit wird mit Natriumacetat versetzt und Zink, Blei und Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat von dieser Fällung wird mit Schwefelammonium behandelt. Werden die durch letzteren gefällten und wohl ausgewaschenen Sulfüre mit verdünnter Salzsäure übergossen, so erhällt man eine Lösung von reinem Manganchlorür, während etwas Schwefelkobalt zurückbleibt.

O. Silvestri theilt die Zusammensetzung von Bädern mit, in welchen Sulfat, Nitrat und Chlorür des Nickels sich nach seinen Ver-

suchen am Besten zur galvanischen Vernickelung anderer Metalle eignen und bespricht die Bedingungen, welche man bei Anwendung dieser Bäder einzuhalten habe.

Hr. B. Radziszewski war so gütig, mich darauf aufmerksam zu machen, dass das in meiner letzten Correspondenz (S. 296) erwähnte normale Butylbenzol von ihm bereits durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzyl und Brompropyl erhalten und in diesen Berichten (IX, S. 261) unter dem weniger gebräuchlichen Namen „Phenylbutyl" beschrieben worden sei. Siedepunkt und Eigenschwere der nach den beiden Methoden dargestellten Verbindungen sind in der That identisch und ich kann hinzufügen, dass auch bei der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Dampfdichtebestimmung (gefunden 4,54 im Amylalkoholdampf, berechnet 4,64) identische Resultate erzielt wurden. Hr. Radziszewski, welcher die Dampfdichte zu 4,57 berechnet, findet 4,54 im Anilindampf. — L. Balbiano hatte übrigens den Zweck, die Sulfosäuren des normalen Butylbenzols im Vergleich mit denjenigen eines isomeren secundären Butylbenzols:



zu studiren und dann zu den betreffenden Phenolen überzugehen. Bei Behandlung mit einem Gemenge von concentrirter und rauchender Schwefelsäure und nachheriger Sättigung mit Baryt, erhielt Balbiano zwei Salze; in grösserer Menge ein weniger lösliches, wasserfreies $Ba(C_{10}H_{13} . SO_3)_2$ und in geringerer Menge ein löslicheres, welches $2 H_2O$ enthält und auch ein Bleisalz mit $2 H_2O$ ergab. Von dem wasserfreien Bariumsalz aus wurde dagegen ein Bleisalz mit nur $1 H_2O$ erhalten, ausserdem ein Zinksalz mit $7 H_2O$ und ein Mangansalz mit $6 H_2O$. Diese Salze, sowie auch das Kalksalz, sind wohl krystallisirt und sehr löslich in Wasser. Die aus den beiden Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen freien Säuren sind farblose, undeutlich krystallisirte, zerfliessliche Substanzen, welche alle Eigenschaften starker Säuren besitzen. Die Säuren selbst sind zu einem eingehenderen Studium nicht geeignet, aber die Verschiedenheit der Barium- und Bleisalze lassen es als nicht unwahrscheinlich erachten, dass zwei, unserer jetzigen Anschauungsweise nach zu erwartende, isomere Säuren vorliegen.

Ihr Correspondent ist gegenwärtig mit einem in prachtvollen langen Nadeln krystallisirenden Harnstoffderivat des Glyoxals beschäftigt, welches nach bis jetzt ausgeführten Analysen der Formel $C_2H_2(CO . N_2H_2)_2$ entspricht. Diese dem Glycoluril isomere Verbindung kann als Acetylenharnstoff betrachtet werden. Bei der Einwirkung von Harnstoff auf Glyoxal scheinen sich übrigens mehrere Ureïde zu bilden, welche gut krystallisiren.

Borsäureäther kann sich, analog dem von Ebelman beim Kieselsäureäther Beobachteten, durch sehr allmälige Anziehung von Wasser in eine harte, durchsichtige, glasige Masse umwandeln. Ueber ein derartiges Präparat, welches sich seit Jahren unverändert erhalten hat, werde ich demnächst einige Beobachtungen mittheilen.

---

232. P. Townsend Austen: Specificationen von Patenten für die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

179, 393. Stephen Barker, Kurxville Tenn. „Process für die Darstellung des Stahls."

Datirt 4. Juli 1876.

Puddelstahl wird aus gewissen Sorten von kalt erblasenem Roheisens dargestellt, worauf man dasselbe mit magnetischem Eisenoxyd schmilzt und darauf eine Composition von Manganoxyd, alkalischen Salzen und Kalksalzen hinzusetzt. Der Stahl wird vollendet durch Schmelzen in einem Tiegel mit Manganoxyd, alkalischen Salzen ùnd Austerschalen.

179, 410. W. Jorman, Titusville, Pa. „Apparat zum Brennen des Petroleums."

Datirt 4. Juli 1876.

179, 431. Clement B. Tower, Hyde Park, Mass. „Apparat zum Brennen des Petroleums."

Datirt 4. Juli 1876.

179, 462. Andrew O'Neill, Baltimore, Md. „Bereitung des Kupfers für die Fabrikation der der Küche gehörigen Gefässe".

Datirt 4. Juli 1876.

Die Bereitung des Kupferblechs, etc., durch Kaltrollen, Poliren, Vernickeln und Poliren oder Emailliren.

179, 474. Joseph P. Gill, Newark, N. J. „Fabrication des Leuchtgases."

Datirt 4. Juli 1876.

Wasserdampf wird überhitzt, worauf er durch Retorten, welche hocherhitztes Material enthalten, geleitet wird. Dieser überhitzte Dampf wird alsdann mit Kohlenwasserstoffdämpfen gemengt, und das Gemisch durch hoch erhitzte metallische oder mineralische Materialien enthaltende Retorten hinab und hinauf geleitet.

179, 475. Von demselben. „Behandlung von Mineralien und Erzen."

Datirt 4. Juli 1876.

Dieselben werden reducirt durch directe Anwendung von Wasserstoff ohne oder mit einem kleinen Zusatz von Kohlenoxyd (weniger als 10 pCt.) und ohne die Gegenwart von irgend einem andern Brennstoff oder Reinigungsmittel.

Diese Methode kann auch zu der Erzeugung von Stahloberflächen auf Schmiedeeisen, sowohl als in der Fabrikation von Stahl und Gusseisen oder schmiedbarem Gusseisen aus Eisen angewandt werden. Der Wasserstoff wird zuerst für sich gebraucht, danach wird er mit Kohlenwasserstoffdämpfen (mit oder ohne Zusatz von Kohlensäure und erhitztem Wasserdampf) gemengt.

179, 536. **John W. Dixon**, West Manayhunk, Pa. „Apparat zur Wiedergewinnung der Soda."

Datirt 4. Juli 1876.

Die Mutterlaugen werden vom Digestor durch Dampfkraft direct in die Verdampfungskammer gepresst. Hier werden sie durch die Hitze des Ofens verdampft. Danach laufen sie in eine Hülfskammer, wo sie zu einer gummiartigen Consistenz reducirt werden. Nun fällt die Masse durch die Oeffnungen des Kammerbodens auf den Einäscherungsherd, von welchem nach dem Verbrennen die Sodaasche durch passende Oeffnungen im Rand des Ofens weggeschafft wird. Sie wird alsdann mit Kalk gemischt und wieder kaustisch gemacht. Der zum Verdampfen benutzte Dampf kann vermittelst eines zwischen den Hals und den Stock des Ofens gestellten Kämmerchens überhitzt werden.

179, 560. **A. S. Humphreys**, Poughkeepsie, N. J. „Farbstoff für Leder und ähnliche Materialien."

Datirt 4. Juli 1876.

Besteht aus Anilinfarben, Alkohol und Eisensulfat oder Chlorid.

179, 569. **T. W. Irwin**, Port Madison, Wash. „Apparat zum Amalgamiren."

Datirt 4. Juli 1876.

179, 576. **W. D. Letham**, Angelica, N. J. „Cement."

Datirt 4. Juli 1876.

Besteht aus Gutta Percha, Kautchouk und Chloroform.

179, 579. **O. Lugo**, Jersey City, N. J. „Behandlung und Wiederherstellung der Thierkohle."

Datirt 4. Juli 1876.

Die Thierkohle wird in einer erhitzten Retorte mit Wasserdampf behandelt und die löslichen Salze danach durch Lixiriation extrahirt.

179, 658. **N. S. Keith**, Brooklyn, N. J. „Apparat zur Wiedergewinnung des Zinns aus verzinnten Eisenblechrückständen.

Datirt 11. Juli 1876.

Vermittelst der Batterie.

179, 664. **W. A. Mc. Kentyre**, Chicago, Ill. „Composition für Lungenschützer."

Datirt 11. Juli 1876.

Besteht aus Holzkohle, Glycerin, Wasser und einem kaustischen Alkali oder alkalischer Erde.

179, 679. **M. S. Bünger**, New Orleans, Sa. „Apparat zum Extrahiren der zuckerhaltigen Flüssigkeiten aus Rohr."

Datirt 11. Juli 1876.

Die Extraction geschieht in der Kälte, so dass die Auflösung der Harze und färbenden Substanzen grösstentheils verhindert wird.

179, 706. **John Linden und Gustav Gieseler**, Chicago, Ill. „Künstlicher Stein."

Datirt 11. Juli 1876.

Besteht aus Sand, Cement, Schwefelsäure, kieselsaurem Natron, Alaun, Borax und Wasser.

179, 759. Ray Blackiston and W. C. Blackiston, Quebec, Canada. „Composition zum Wachspoliren."
Datirt 11. Juli 1876.

Besteht aus Wachs, Harz und Palmöl.

179, 771. Wm. Dippert, des Moines, Jowa. „Cement für Leder."
Datirt 11. Juli 1876.

Besteht aus englichem Biere, Hausenblase, Leinöl, Leim und Bleiweiss.

179, 801. Thos. H. La Roche, Sockport, N. J. „Schmiercomposition."
Datirt 11. Juli 1876.

Besteht aus Kerosene, rohem Petroleum, oder andern Mineral- oder Schmierölen, Bienenwachs, japanesischem Wachs, Myrtenwachs oder Paraffin, Wasser, kohlensaurem Kali, kohlensaurem Natron oder andern alkalischen Carbonaten und Glycerin.

179, 826. Benj. Wallis, Baltimore, Md. „Apparat zur Darstellung des Leuchtgases aus Petroleum."
Datirt 11. Juli 1876.

179, 828. Cyrus M. Warren, Brookline, Mass. „Dachungsmaterial."
Datirt 11. Juli 1876.

Papier oder Filz wird mit einem nicht flüchtigen Oel, wie dem schweren Oel oder Residuum des Petroleums oder Kerzentheers gesättigt.

179, 829. Von demselben. „Dachungsmaterial."
Datirt 11. Juli 1876.

Papier oder Filz wird mit einer Composition von Harz (oder Harz enthaltendem Pech), und dem schweren Oel, oder dem Residuum des Petroleums oder Kerzentheers gesättigt oder bedeckt.

179, 830. Von demselben. „Dachungsmaterial."
Datirt 11. Juli 1876.

Papier oder Filz wird mit Theer gesättigt und mit einer Schicht von sonnenfestem Pech oder Asphalt bedeckt.

179, 831. Von demselben. „Betonpflaster."
Datirt 11. Juli 1876.

Eine Betongründung, welche aus Beton und Kohlentheer oder Kohlentheerpech besteht. Darauf eine schützende Schicht von Bitumen, oder einem Cement von Bitumen, Harz und schwerem Oele, oder Petroleumrückständen oder Kerzentheer.

179, 883. Wm. E. Andrews, New York, N. J. „Apparat und Process zur Behandlung des Fettes."
Datirt 18. Juli 1876.

Die trockene Behandlung des Fettes besteht darin, dass man das Fett der Einwirkung von Hitze in einem umhüllten Kessel aussetzt. Der Kessel wird fortwährend gerüttelt, und die Gravitation der Häute und das Verstopfen des Ausgusses automatisch verhindert. Das Oel wird weggeschafft sobald es gebildet.

179, 894. Jeremiah E. Chapman, Dauvers, Mass. und Daniel J. Tapley, Brooklyn, N. J. „Chemischer Feuerauslöscher"
Datirt 18. Juli 1876.

179, 906. Wm. Fox. Wheeling, W. Va. „Fabrication des Glases."
Datirt 18. Juli 1876.

Die Hitze brennenden Petroleums oder andern Kohlenwasserstoffe wird hier zum Schmelzen des Glases angewandt.

179, 939. G. Molt, Millbury, Mass. „Blauer Farbstoff."
Datirt 18. Juli 1876.

Besteht aus Indigo, „Oxalere," Ammoniak und Sodaasche.

179, 960. Adolph Rock, New Orleans, Sa. „Fabrication und Behandlung des Harzes."
Datirt 18. Juli 1876.

179, 963. Leopold Schapp, New York, N. J. „Speise-Composition."
Datirt 18. Juli 1876.

Besteht aus ausgetrocknetem Kakaonussfleisch und Kakaonussöl.

179, 967. Jacob B. Slichter, Kalamagro, Mich. „Anstrich-Composition."
Datirt 18. Juli 1876.

Als Zusatz zu Anstrichfarben empfiehlt er ein Gemisch von Leinöl, Naphta, Wasserglas, Chlorcalcium, Harz, Dammarharz und Asphalt oder Paraffin.

179, 990. Gustave Barret und Alexander d'Adhemar, Ponit-a-Pitre, Insel Guadeloupe. „Anstrichfarbe."
Datirt 18. Juli 1876.

Besteht aus Eisensulfaluminat (crothe a cubri) und Eisensulfat mit einem vulcanisirten Oel.

180, 012. Allen M. Dunn, Oxuawka, Ill. „Arznei gegen Schwein-Cholera."
Datirt 18. Juli 1876.

Venedisches Roth, Kali, Asafötida, Schwefel und Wasser.

180, 058. Benj. J. Penniman, San Francisco, Cal. „Reinigen und Amalgamiren der Gold und Silber enthalten Sande."
Datirt 18. Juli 1876.

Die Sande werden mit kaustischer Soda, Sodaasche, Natriumnitrat und Borax gemischt und dann nach der gewöhnlichen Weise amalgamirt.

180, 061. James M. Pollard, New Orleans, La. und Wallace R. Barton Galveston, Texas. „Carbureter."
Datirt 18. Juli 1878.

180, 081. Cyrus M. Warren, Brookline, Mass. „Composition für Bedachung."
Datirt 18. Juli 1876.

Papier oder Filz wird mit natürlichem Bitumen, vegatibilischem oder animalischem Theer oder Oel und Petroleumrückständen gesättigt.

180, 142. Joseph Mason, Erdington nahe Birmingham und Alex. Parkes, Graselly Hill nahe Birmingham, England. „Processe zur Behandlung der Erze und Legirungen des Nickels."
Datirt 25. Juli 1876.

1) Legirungen von Kupfer und Nickel werden aus den oxydirten Nickelerzen erhalten, worauf sie mit Kupferoxyd, Kohle und einem Flussmittel erhitzt werden. Die Nickel enthaltenden Legirungen werden mit Chlor behandelt, um sie von den letzten Spuren des Eisens zu befreien.

2) Die oxydirten Nickelerze werden von Eisen befreiet durch Erhitzen mit $CaCl_2$ oder NaCl.

2) Die oxydirten Erze (oder Nickel) werden mit Schwefel, Gyps (oder andern Sulfaten) und Kohle, oder mit Nickel-, Kupfer-, oder Bleisulfid, oder Arsen enthaltendem Pyrit (oder andern Arsen enthaltenden Substanzen) erhitzt.

4) Lösliche Nickelchloride werden durch Calciniren der Nickelsulfide (oder Arsenide) mit NaCl oder andern Substanzen, welche ein lösliches Chlorid geben, erhitzt. Die löslichen Chloride werden alsdann mit Wasser ausgezogen.

5) Das in der Schwefelverbindung enthaltene Nickel wird durch Calciniren mit Kaliumbisulfat (oder andern Substanzen, welche fähig sind, Schwefelsäure zu liefern) in ein lösliches Sulfat übergeführt.

180, 182. George R. Acherson, Phil. Pa. „Maschine zum Galvanisiren."

Datirt 25. Juli 1876.

180, 221. S. Green. Los Angelos, Cal. „Composition zur Fabrication des Leuchtgases."

Datirt 25. Juli 1876.

Besteht aus Asphalt, Sägemehl und gemischten animalischen und vegatibilischen Substanzen.

180, 224. C. W. Gschwind, Egg Harbor City, N. Y. „Trockene Hefe-Composition."

Datirt 25. Juli 1876.

Getrockneter Hopfen, gebrühtes Weizenmehl, Malz, Zucker, Ingwer, Reismehl und grobes Mehl.

180, 253. James C. Moore, Saltsburg, Pa. „Sicherheitslampe."

Datirt 25. Juli 1876.

180, 274. Richard S. Robertson Jr, Pittsburgh, Pa. „Gasbrennender metallurgischer Ofen."

Datirt 25. Juli 1876.

180, 303. Wm. Z. Woods, Elmwood, Ill. „Arznei gegen Schwein-Cholera."

Datirt 25. Juli 1876.

Besteht aus Eisenvitriol, schwarzem Pfeffer, „golden Seal," kohlensaurem Natron, unterschwefligsaurem Natron, Wurzeln des Runex maritimus und Phytolacca decandra, tanquinaria [canadensis?] Salpeter, Carbolsäure und Jodtinctur.

180, 318. Syman Bradley, Buffalo, N. J. „Conserviren des Obstes."

Datirt 25. Juli 1876.

Das Obst wird mit schweflige Säure imprägnirt und unter kaltem Wasser aufbewahrt.

180, 359. Andrew Mc. Millen und Hammel Minor, Pittsburg, Pa. „Carbureter."

Datirt 25. Juli 1876.

180, 368. Daniel D. Paul und Z. G. Ramer, Phil. Pa. „Trichter."
Datirt 25. Juli 1876.

---

233. A. Henninger, aus Paris, d. 25. April 1877.

In der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 6. April hielt Hr. Terreil einen längeren Vortrag über die Metalle, welche das Eisen in seinen Erzen begleiten; (siehe meine letzte Correspondenz).

Aus der vorhergehenden Sitzung habe ich zweier Mittheilungen des Hrn. A. Petit zu erwähnen. Die erste über die Eigenschaften des reinen Coniin's; dieses Alkaloïd siedet bei 170° und besitzt bei 12.5°, die Dichte 0.846 und das Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = 10^0.63.$$

Alkohol vermindert das Drehungsvermögen; Aether, Benzol und Oel sind dagegen ohne Wirkung.

Ferner hat Hr. Petit Pilocarpin, das von Hardy im Jaborandi entdeckte Alkaloïd, bereitet und folgende Zahlen für das Drehungsvermögen gefunden

$[\alpha]_D = + 127^0$; in Chloroform gelöst,
$[\alpha]_D = + 103^0$; in Alkohol gelöst,
$[\alpha]_D = + 83{,}5^0$; in verdünnter Salzsäure gelöst.

Zur Reinigung des Alkaloïds wird dasselbe in Chloroform gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt; die Farbstoffe bleiben alsdann im Chloroform während das Alkaloïd in die saure Flüssigkeit übergeht und nach dem Eindampfen farblose Krystalle von salzsaurem Pilocarpin liefert. Das Salz enthält 15.5 pCt. Chlor.

Akademie, Sitzung vom 2. April.

Hr. S. Meunier verliest eine Abhandlung über einige Reactionen der Sulfide. Eine ganze Reihe natürlicher Sulfide, wie Pyrit, Kupferglanz, Blende, Antimonglanz, Zinnober und selbst Schwsfelnatrium vermögen Gold, Silber oder Quecksilber aus ihren Lösungen in Metallform abzuscheiden, indem gleichzeitig Schwefel frei wird

$$3\,Pb\,S + 2\,Au\,Cl_3 = 3\,Pb\,Cl_2 + 2\,Au + 3\,S$$

oder

$$Pb\,S + 2\,N\,O_3\,Ag = Pb\,(N\,O_3)_2 + 2\,Ag + S.$$

Es genügt die unlöslichen Sulfide direct mit der Salzlösung in Berührung zu bringen um die Reduction zu beobachten; bei der Anwendung von Schwefelnatrium müssen die Lösungen in sehr verdünntem Zustande und sehr langsam zusammengebracht werden, da im entgegengesetzten Falle, wie bekannt, Schwefelmetall ausgeschieden wird. Hr. Meunier zieht aus diesen Versuchen einige geologische

Folgerungen und bespricht die wahrscheinliche Bildung der silberhaltigen Bleiglanzgänge, der goldhaltigen Pyrite etc.

Die HH. Ph. de Clermont und H. Guiot legen der Akademie ihre Untersuchungen über die Bildung und Natur des grünen Mangansulfids vor (siehe meine letzte Correspondenz).

Akademie, Sitzung vom 9. April.

Hr. Berthelot hat einige Fundamentalgrössen der Thermochemie von neuem und mit grösserer Genauigkeit als seine Vorgänger bestimmt. Er hat hierzu möglichst einfache Reactionen gewählt, bei denen ausserdem der Anfangs- und Endzustand ganz präcis bestimmt ist.

Verbrennungswärme des Schwefels. Es wurde möglichst vollkommen trockner Sauerstoff angewandt und durch passende Leitung der Operation die Bildung von Schwefelsäureanhydrid möglichst verhindert

$$S + O_2 = S\,O_2 \text{ (Gas) entwickelt } + 69.10 \text{ Cal.}$$

Diese Zahl ist als Maximalwerth zu betrachten.

Bildungswärme des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs. Durch Auflösen einer bekannten Menge Brom oder Jod in verdünnter Schwefelsäure bestimmt:

$$H + Br \text{ (flüssig) } + \text{ Wasser } = H\,Br \text{ (gelöst) entwickelt } + 29.5 \text{ Cal.}$$

oder

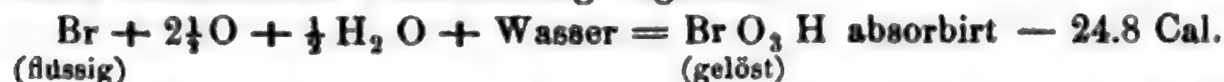
$$H + Br \text{ (Gas) } = H\,Br \text{ (Gas) entwickelt } + 13.5 \text{ Cal.}$$

Ferner

$$H + J \text{ (fest) } + \text{ Wasser } = H\,J \text{ (gelöst) entwickelt } + 13.2 \text{ Cal.}$$

$$H + J \text{ (Gas) } = H\,J \text{ (Gas) absorbirt } - 0.8 \text{ Cal.}$$

Bildungswärme der Bromsäure und der unterbromigen Säure. Die Bildungswärme der Bromsäure wurde aus der Reduction durch schweflige Säure bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure stattfindende Wärmetönung abgeleitet.


$$\underset{\text{(flüssig)}}{Br} + 2\tfrac{1}{2}O + \tfrac{1}{2}H_2O + \text{ Wasser } = \underset{\text{(gelöst)}}{Br\,O_3\,H} \text{ absorbirt } - 24.8 \text{ Cal.}$$

Ferner wurde die bei der Auflösung von Brom in verdünnten Alkalien entwickelte Wärmemenge gemessen und daraus die Bildungswärme der unterbromigen Säure berechnet, unter der Annahme, dass die Verbindung dieser Säure mit den Alkalien ebensoviel Wärme freimacht (+ 9.5 Cal.) wie die unterchlorige Säure.

$$Br_2 \text{ (flüssig) } + O + \text{ Wasser } = Br_2\,O \text{ (gelöst) absorbirt } - 13.4 \text{ Cal.}$$

H. Guillemare zeigt der Akademie conservirte Gemüse (Bohnen, Erbsen etc.) vor, welche ohne Zusatz von Kupfervitriol ihre grüne Farbe beibehalten haben. Er erreicht diesen Zweck indem er die Gemüse vor dem Garkochen in den Blechbüchsen in siedendes Wasser taucht, dem ein Chlorophyllack zugesetzt worden. Dieser

Lack wird durch Behandeln grüner Pflanzentheile (Spinat oder Leguminosenblätter) mit Natronlauge, Fällen mit Alaun und Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in alkalischen Phosphaten bereitet.

Die HH. Lechartier und F. Bellamy berichten über das Vorkommen von Zink im Thierkörper und in den Pflanzen. Bei ihren Versuchen wurde selbstverständlich die grösste Vorsicht angewandt um nicht während der Operationen fremde Stoffe einzuführen; alle Reagentien waren zinkfrei.

Es wurde Zink in ziemlich beträchtlicher Menge nachgewiesen: in Menschenleber, Kalbsleber, Ochsenfleisch, Hühnereiern, Waizen, Gerste, Mais, Bohnen, Wicken.

Die Gegenwart des Zinks ist wahrscheinlich, konnte jedoch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt werden in Runkelrüben, Maisstengeln, Kleeblättern oder Kleesamen.

Hr. C. Vincent schlägt vor die Sulfide der Alkalimetalle durch Wechselzersetzung zwischen Schwefelbarium und Alkalisulfat zu bereiten. Die Sulfide können zur Darstellung der Sulfocarbonate oder der Carbonate dienen. Die Umwandlung des Sulfats in Carbonat ergiebt, wenn es sich um das Kalisalz handelt, bessere Resultate als das Verfahren von Leblanc.

Hr. A. Thenard hat Versuche über die aus Kupfersulfatlösung durch Elektricität abgeschiedene Kupfermenge angestellt, je nachdem der Strom ein oder mehrere Bäder hintereinander durchläuft, also geringeren oder grösseren Widerstand findet. Als Elektricitätsquelle diente eine elektromagnetische Maschine; die Bäder enthielten eine stark angesäuerte Lösung von Kupfervitriol, in welche drei parallele Kupferplatten tauchten, die beiden äusseren als Anoden, und die mittlere als Kathode dienend. Je grösser die Anzahl Bäder ist, welche der Strom hintereinander durchläuft (der Spannung nach mit einander vereinigt), um so grösser ist die Totalmenge des abgeschiedenen Kupfers, obgleich jede Kathode einzeln betrachtet um so weniger Kupfer aufnimmt. Beispielsweise wurden folgende Zahlen erhalten.

Zahl der Bäder.	Totalmenge des Kupfers.	Kupfermenge einer jeden Kathode.
16	19.360 Gr.	1.210
15	18.330 -	1.222
14	17.374 -	1.241
-	-	-
-	-	-
3	4.710 -	1.570
2	3.280 -	1.610
1	1.640 -	1.640

Werden andererseits alle Anoden und alle Kathoden mit einander vereinigt (der Oberfläche nach), so bleibt die Totalmenge des Kupfers constant, welches die Anzahl Bäder sein mag.

Viele Chemiker weisen die allgemeine Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes zurück und halten es für möglich, dass die verschiedenen Körper 2, 4, 6 oder 8 Volumina einnehmen können. Eine Reihe Substanzen, wie Phosphorpentachlorid, Salmiak, Ammoniumsulfhydrat, Chloralhydrat u. s. w. können nach ihrer Ansicht in Dampfform bestehen, während die Anhänger des Avogadro'schen Gesetzes diese Körper als vollkommen in ihre Bestandtheile zerlegt betrachten und dafür auch schon manchen guten Beweisgrund beigebracht haben. Nun hat Hr. L. Troost versucht, die Natur des Dampfes des Chloralhydrats direct zu ermitteln, indem er in den Dampf ein wasserhaltiges Salz einführte, dessen Dissociationsspannung, der Tension des darin vermuthlich enthaltenen Wasserdampfes möglichst gleichkommt.

Besteht der Dampf des Chloralhydrats wirklich aus gleichen Volumina Chloral- und Wasserdampf, so darf das eingeführte Salz kein Wasser abgeben, d. h. das Volumen muss constant bleiben. Ist dagegen Chloralhydrat unzersetzt flüchtig, also der Dampf desselben wasserfrei, so wird das Salz Wasser abgeben und das Volumen wird so lange zunehmen, bis die Dissociationstension des Salzes erreicht ist.

Hr. Troost hat als wasserhaltiges Salz das Kaliumoxalat $C_2 O_4 K_2 + H_2 O$ gewählt, dessen Dissociationstension 53 Mm. bei 78° und 182 Mm. bei 100° beträgt; die Versuche wurden mit dem Hofmann'schen Apparate im Alkohol- und im Wasserdampf angestellt und ergaben in beiden Fällen dasselbe Resultat: das Volumen des Dampfes nimmt nach Einführung des Salzes zu, woraus Hr. Troost schliesst, dass das Chloralhydrat ohne Zersetzung flüchtig ist.

Hr. H. St. Claire-Deville knüpft hieran historische Bemerkungen über die Bestimmung des Aequivalents und des Dampfvolumens der Körper; er glaubt, dass man sich zu sehr übereilt habe die allgemeine Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes anzunehmen, dessen Unrichtigkeit in vielen Fällen dargethan sei. Er verwirft natürlich die Annahme, alle Körper, welche mehr als 2 Vol. (im atomistischen Sinne) einnehmen, als dissocirt oder selbst vollkommen zersetzt zu betrachten und er hebt die Wichtigkeit der Arbeit des Hrn. Troost besonders hervor.

Ehe wir jedoch einen so absoluten Schluss ziehen, d. h. die Basis der atomistischen Theorie zerstören, warten wir ab, dass der Versuch über den Dampf des Chloralhydrats durch ähnliche Experimente mit anderen Körpern eine Stütze erlangt hat.

Wie ich in meiner letzten Correspondenz mitgetheilt, haben die HH. Ph. de Clermont und H. Guiot beobachtet, dass sich gepresstes aber noch feuchtes Mangansulfid beim Zerreiben an der Luft rasch oxydirt und zu beträchtlicher Temperaturerhöhung Veranlassung giebt. Nach weiteren Versuchen verhalten sich frisch gefälltes und sodann epresstes Schwefeleisen oder Schwefelnickel in ähnlicher Weise; bei

letzterem Sulfid ist die Oxydation besonders heftig und die Temperatur steigt von 15 auf 60°. Die Oxydation des Schwefelkobalts, Schwefelkupfers und Schwefelzinks geht langsamer von statten und man beobachtet keine merkliche Wärmeentwickelung.

Hr. P. Truchot hat mehrere organische Flüssigkeiten in der Art zersetzt, dass er sie beinahe auf ihren Siedepunkt erhitzte und in ihrer Masse Inductionsfunken überspringen liess. Die dabei gebildeten Gase bestehen in allen Fällen aus Wasserstoff, Methan, Aethylen, Acetylen und wahrscheinlich Aethan. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe liefern gleichzeitig geringe Mengen Kohlenstoff, aromatische Kohlenwasserstoffe dagegen beträchtliche Mengen Kohle; sauerstoffhaltige Körper wie Alkohol, Aether, Aldehyd scheiden keine Kohle ab, entwickeln aber ausser den genannten Kohlenwasserstoffen reines Kohlenoxyd.

Ueber die anderen flüssigen oder festen Zersetzungsprodukte macht Hr. Truchot keine Angabe.

Akademie, Sitzung vom 16. April.

Hr. Berthelot hat die thermischen Constanten der Sauerstoffverbindungen des Jods bestimmt. Beim Auflösen dieses Metalloïds in verdünnter Kalilauge findet zunächst eine Temperaturerniedrigung statt, aber nach 1 Minute ungefähr steigt die Temperatur von neuem und erreicht nach 4—5 Minuten ihr Maximum, welches der Initialtemperatur nahe liegt. Die Erscheinung ist dieselbe, ob man mit concentrirteren oder verdünnteren Flüssigkeiten arbeitet oder das Jod mit einem Male oder in mehreren Portionen hinzusetzt; jede neue Jodmenge verursacht zuerst ein Fallen und bald darauf ein Steigen der Temperatur.

$J_2 + K_2O$ (K_2O = 4 Liter) bei 14°:

Erste Wirkung absorbirt . . .	— 1.16 Cal.
Zweite - entwickelt . .	+ 1.30 -
Totalwirkung	+ 0.14 -

$J_2 + K_2O$ (K_2O = 8 Liter) bei 15°:

Die Hälfte des Jods wird hinzugefügt:

Erste Wirkung	— 0.76 Cal.
Zweite -	+ 0.60 -
Totalwirkung	— 0.16 -

Die zweite Hälfte des Jods wird hinzugefügt:

Erste Wirkung	— 0.38 Cal.
Zweite -	+ 0.38 -
Totalwirkung	— 0.04 -

Also wurden im Ganzen für J_2, — (0.08 + 0.02) = — 0.10 Cal. absorbirt.

$J_2 + K_2O$ (K_2O = 16 Liter) bei 15°:

Erste Wirkung absorbirt	. . .	— 2.54 Cal.
Zweite - entwickelt	. . .	+ 2.36 -
	Totalwirkung	— 0.18 -

Hr. Berthelot nimmt an, dass die im ersten Momente stattfindende Wärmeabsorption durch die Bildung eines unterjodigsauren Salzes verursacht wird, welches Salz wenig beständig ist und sich alsbald in Jodat umwandelt. Die beobachtete Absorption kann nur als eine obere Grenze betrachtet werden und die Reaction

$J_2 + K_2O$ (verdünnt) = JOK (gelöst) + KJ (gelöst), muss in Wirklichkeit mehr als 2.54 Cal. (die grösste Absorption, die beobachtet wurde) absorbiren.

Die Totalwirkung entspricht der Bildung des Jodats; sie ist für concentrirte Flüssigkeiten positiv, für verdünnte negativ. Berechnet man aber die Wärmetönung für den festen Zustand, d. h. unter der Annahme, dass Kaliumjodat und Kaliumjodid in fester Form gebildet werden, so findet man eine beträchtliche Wärmeentwicklung (+31.6 Cal.) Die wahre Reaction ist also exothermisch, unter der Bedingung, dass der Einfluss des Lösungsmittels entfernt und die Phänomene auf den festen Zustand bezogen werden, wie dies Hr. Berthelot seit einigen Jahren vorgeschlagen hat.

Ferner wurden die Lösungstönung und Neutralisationswärme der Jodsäure, sowie die Lösungstönung des Kaliumjodats bestimmt und mit Hinzuziehung dieser Grössen die Bildungswärme der Jodsäure berechnet.

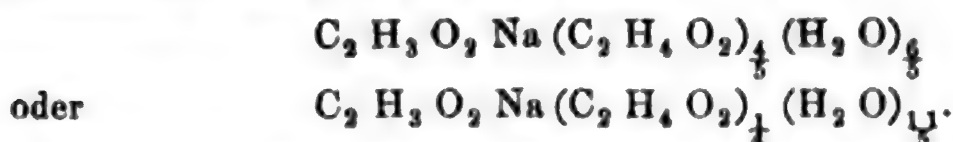
J (fest) + $2\frac{1}{2}$ O + $\frac{1}{2}H_2O$ + Wasser = JO_3H (verdünnt) entwickelt + 22.6 Cal. oder J (fest) + 3 O + H = JO_3H (krystallisirt) entwickelt + 59.8 Cal.

Hr. Berthelot vergleicht zuletzt die Bildungstönung und Zersetzungstönung der Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods; er zeigt, wie sich aus den thermischen Constanten die grössere Beständigkeit der höheren und die geringere Beständigkeit der niedrigsten Verbindungsstufen des Jods gegenüber denen des Broms und besonders des Chlors ergiebt.

Was die zahlreichen numerischen Resultate anbelangt, welche Hr. Berthelot berechnet hat, so erlaube ich mir auf die Abhandlung selbst zu verweisen.

Hr. D. Gernez hat die von Tscherbatschew beschriebenen Versuche über das verschiedene Verhalten der übersättigten Lösungen des Natriumsulfats, je nachdem sie unter oder über 32° erhitzt wurden (diese Berichte, VI, 1459), genau wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass er die Lösungen vor den Versuchen filtrirte, um sicher zu sein, jede Spur des Salzes mit $10H_2O$ entfernt zu haben. In keinem Falle konnte er die von Tscherbatschew angegebenen Resultate bestätigen.

Hr. A. Vielliers beschreibt einige saure Acetate, welche sich von dem Natriumacetat $C_2 H_3 O_2 Na, 2 C_2 H_4 O_2$ durch theilweise Vertretung der Essigsäure durch Wasser, und von dem krystallisirten Natriumacetat $C_2 H_3 O_2 Na + 3 H_2 O$ durch partielle Substitution des Wassers durch Essigsäure ableiten. In einigen Fällen können nur complicirte Brüche das Verhältniss zwischen Wasser und Essigsäure ausdrücken, wie z. B. bei den Salzen



$$C_2 H_3 O_2 Na (C_2 H_4 O_2)_{\frac{4}{5}} (H_2 O)_{\frac{6}{5}}$$

oder

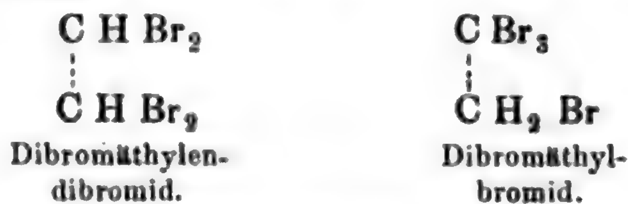
$$C_2 H_3 O_2 Na (C_2 H_4 O_2)_{\frac{1}{4}} (H_2 O)_{\frac{11}{5}}.$$

Hr. Villiers nimmt daher an, dass die überschüssige Essigsäure eine ähnliche Rolle spielt, wie das Krystallwasser. Man erhält diese Salze, indem man Essigsäure verschiedener Concentration in der Wärme mit Natriumacetat sättigt und auskrystallisiren lässt. Die einzelnen Salze hier zu beschreiben, würde zu weit führen.

Hr. Bourgoin hat die Einwirkung überschüssigen Broms auf Pyroweinsäure studirt. Wird diese Säure in Mengen von 6.05 Gr. mit 10 Cc. Brom und 50 Cc. Wasser auf 130—132° erhitzt, so verschwindet die Farbe des Broms nach ungefähr 36 Stunden. Der Röhreninhalt besteht alsdann aus einer schweren Flüssigkeitsschicht und einer wässerigen Lösung, die fast keinen Rückstand beim Eindampfen hinterlässt.

Die schwere Flüssigkeit, passend gereinigt, besitzt bei 0° die Dichte 2.93 und siedet gegen 200° unter theilweiser Zersetzung; sie enthält $C_2 H_2 Br_4$. Da sie bei —17° erstarrt, so unterscheidet sie sich von dem Acetylentetrabromid, welches bekanntlich bei dieser Temperatur noch flüssig bleibt, uud von dem bei 54.5° schmelzenden symmetrischen Tetrabromäthan. Alkoholisches Kali verwandelt sie in dreifach gebromtes Aethylen.

Wie man sieht, nimmt Hr. Bourgoin die Existenz von drei isomeren Körpern $C_2 H_2 Br_4$ an, während die Theorie nur zwei Modificationen anzeigt.



Die Isomerie der drei angeführten Verbindungen scheint mir nicht hinlänglich erwiesen.

Hr. L. Calderon hat die physischen Constanten des Resorcins bestimmt. Dieser Körper schmilzt nach seinen Beobachtungen bei 118°; er siedet bei 276.5° unter 759.7 Mm. Druck und bei 210° unter 7 Mm. Er lässt sich bei 140—150° sublimiren. Seine Dampfdichte wurde bei 240° nach der Dumas'schen Methode bestimmt,

indem man in dem Ballon mittelst einer Wasserluftpumpe den Druck stark verminderte; gefunden wurde die Zahl 3.862; berechnet 3.808.

100 Th. Wasser lösen ungefähr 86.4 Th. Resorcin bei 0°; 147.3 Th. bei 12.5° und 228.6 Th. bei 30°. Ferner wurden bestimmt die Dichte der festen Substanz, sowie der flüssigen zwischen 118 und 178° und daraus die Molekularvolumina berechnet; endlich wurden die Resorcinkrystalle gemessen und Zahlen erhalten, welche den von Groth veröffentlichten nahe kommen. Der von diesem Gelehrten beobachtete Hemimorphismus fand sich an den Krystallen, die Hr. Calderon gemessen, nicht vor.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 20. April.

Hr. E. Grimaux hat überschüssiges Barytwasser auf Bibrompyrotraubensäure einwirken lassen, in der Absicht die Aldehydsäure $CO_2H - CO - CHO$ zu erhalten; die Reaction verläuft anders, indem gleichzeitig Hydratation stattfindet und Tartronsäure

$$CO_2H - CHOH - CO_2H$$

entsteht.

Eine ganz ähnliche Reaction bedingt die Bildung der Milchsäure bei der Einwirkung von Wasser auf Dichloraceton $CH_3 - CO - CHCl_2$, und es ist nicht nöthig dabei eine molekulare Transposition anzunehmen, wie es Linnemann gethan hat.

Die Tartonsäure schmilzt bei 145 — 147°, mag sie aus Bibrompyrotraubensäure oder aus Weinsäure bereitet sein.

Die HH. E. Grimeaux und Adam haben die Dichlormilchsäure $CHCl_2 - CHOH - CO_2H$ bereitet, indem sie Dichloraldehyd mit Blausäure behandelten und das gebildete Cyanid durch Salzsäure zersetzten. Diese Säure bildet harte, sehr zerfliessliche Massen, welche bei 75 — 78° schmelzen; sie reducirt ammoniakalisches Silbernitrat. Wasser zersetzt sie bei 130° unter Bildung von Kohlensäure und schwarzer Produkte; eine Aldehydsäure entsteht dabei nicht.

Der Dichlormilchsäureäther siedet bei 219—221°. Die Salze zersetzen sich leicht unter Bildung von Chloriden. Durch Einwirkung von Barytwasser wurde kein analysirbares Produkt erhalten.

Hr. J. A. Le Bel hat das Jodid des Triäthylmethylstiboniums $Sb(C_2H_5)_3CH_3J$, welches nach Friedländer Drehungsvermögen zeigt, bereitet und in der That activ befunden. Da aber diese Thatsache mit dem von ihm aufgestellten Gesetze, wonach active Körper niemals direct aus inactiven gebildet werden können, im Widerspruch stand, so hat Hr. Le Bel die Ursache des geringen Drehungsvermögens (7' im Rohr von 22 Cm.) zu ermitteln gesucht, und gefunden, dass dasselbe einer geringen Menge einer Amylverbindung zuzuschreiben ist. Der Aethylalkohol enthält in der That fast immer geringe

Mengen activen Amylalkohols. Wird er mit Natrium behandelt und aus der Natriumverbindung regenerirt, so verliert er sein Drehungsvermögen und das mit diesem Alkohol bereitete Triäthylmethylstiboniumjodid lenkt das Licht nicht mehr ab, selbst bei Anwendung eines Rohres von 40 Cm. Länge.

---

234. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3282. T. R. Crampton, London. „Eisen- und Stahlfabrikation."
Datirt 18. September 1875.

3290. J. G. Tongue, London. (Vonèche und *La Société Comte & Mabut*, Paris.) „Künstliches Leder."
Datirt 20. September 1875.

Das Grundmaterial ist Watte und das Wesentliche der Zubereitung ist das Ueberfirnissen mit einer Abkochung von Moos, besonders *Fucus crispus*.

3294. W. R. Lake, London. (F. W. Bartlett, Buffalo, V. St.) „Darstellung und Reinigung von Ozon."
Datirt 20. September 1875.

Eigenthümlichkeit im Arrangement der röhrenförmigen Gefässe, in denen Phosphor mit Wasser und Luft in Berührung kommt.

3307. E. H. C. Monckton, Fineshade, Grafsch. Northampton, Engl. „Glasfabrikation."
Datirt 21. September 1875.

3313. Gaine, Dixon und Rocklife, Sunderland, Engl. „Schutzanstrich für Schiffsböden."
Datirt 22. September 1875.

3320. A. Weigel, London. „Farbstoffe."
Datirt 23. September 1875.

Wasserfreies essigsaures Natron mit Schwefel in geschlossenen Gefässen auf Rothgluth erhitzt, soll einen in Wasser löslichen, zum Färben von Zeugen u. s. w. geeigneten Farbstoff liefern.

3336. E. W. T. Jones, Wolverhampton, Engl. „Verwerthung der beim Verzinken von Eisen sich ergebenden Zinkabfälle."
Datirt 24. September 1875.

3338. J. N. Lessware, Bow bei London. „Glucose für Brauzwecke."
Datirt 24. September 1875. P. P.

3353. S. R. Smyth, Manchester. „Eisen- und Stahlfabrikation."
Datirt 24. September 1875.

Handelt von Gruppirung der Schmelz- und Frischöfen, derzufolge Ersparniss an Heizmaterial erlangt wird, und auch von einem mechanischen Rührer für die Frischheerde.

3358. T. Robinson, Widnes. „Vorbereitende mechanische Behandlung des zu Glaubersalz zu verarbeitenden Kochsalzes."
Datirt 25. September 1875. P. P.

3363. J. L. Tebbutt, Balsall Heath, Grafsch. Worcester, und A. Wade, Birmingham. „Ziegelfabrikation."
Datirt 25. September 1875. P. P.

3371. J. P. Ecclels, Liverpool. „Fieberheilmittel."
Datirt 27. September 1875.

Ein aus spanischem Rothwein, Fleischextract, Chinintinctur und Glycerin bestehendes Gemisch.

3433. W. und J. Raine, South Hylton, Engl. „Ausfüttern von Puddelöfen."
Datirt 2. October 1875.

3434. H. W. Hart, London. „Biscuits."
Datirt 2. October 1875. P. P.

3435. W. Lang jun., Glasgow. „Darstellung von Bleiweiss."
Datirt 2. October 1875. P. P.

Aus chemisch reinem Blei gewonnener Mennig wird mit Bleiacetat innig zusammengerieben, das fein gepulverte Gemenge in Wasser suspendirt und darin mit Kohlensäure behandelt.

3465. D. Alport, London. (W. B. Espeut, Buff Bai, Insel Jamaica.) „Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrohr."
Datirt 5. October 1875.

3484. G. Chapman, London. (C. H. Green, New York.) „Schmieröl."
Datirt 7. October 1875.

Gemisch von Petroleum und Klauenfett, mit oder ohne einer kleinen Beimengung von Fischthran.

3486. A. M. Clark, London. (E. V. Delarouzée, Paris.) „Verzinken von Eisen."
Datirt 7. October 1875. P. P.

3504. W. R. Lake, London. (J. B. D. Cassinelli, Paris.) „Langsam verbrennendes Heizmaterial."
Datirt 9. October 1875.

Aus einem Gemenge von verkohlter Gerberlohe, Salpeter und gelöschtem Kalk geformte Ziegel eignen sich ihrer langsamen Verbrennung halber besonders gut zum Heizen von Eisenbahnwaggons.

3523. W. Ralston, Manchester. „Wasserdichtes Papier."
Datirt 11. October 1875.

Das Papier wird mittelst Walzen mit Paraffin imprägnirt.

3528. H. Thompson, London. „Präservirung von Fleisch."
Datirt 11. October 1875.

3564. W. Durham, Corrin, Schottl. „Reinigung von Abflusswässern."
Datirt 14. October 1875. P. P.

3578. G. Mac Lellan, Glasgow. „Vulcanisirter Kautschuk."
Datirt 15. October 1875.

3614. H. P. Hayhoe, Bury-St. Edmunds, Engl. „Mittel zur Entfernung von Firniss von Holz."
Datirt 18. October 1875.

Ein aus Soda, Mehl, Seife, Ammoniak und Wasser zusammengekochtes Gemisch wird zur Entfernung von Firniss, Farbe u. s. w. von der Oberfläche von Holz, ohne letzteres zu beschädigen, empfohlen.

3622. W. R. Lake, London. (T. H. N. Mc. Pherson, Washington V. St.) „Künstliches Feuermaterial."
Datirt 19. October 1875.

3628. J. B. Spence, London. „Phosphorsaure Alkalien."
Datirt 19. October 1875.

Kochsalz wird mit einem Thonerdephosphate zu einem Teige geknetet, dieser leicht gebacken, zerstückelt und in geschlossenen Gefässen mit überhitztem Wasserdampf behandelt.

3629. J. B. Spence, London. „Mineraldünger."
Datirt 19. October 1875.

Eisen- und Thonerdephosphate	50 Theile.
Natronsalpeter	20 -
Torf	30 -

3634. J. Masurier, Le Havre, Frankr. „Gerben".
Datirt 20. October 1875. P. P.

3668. J. W. Slater, London. „Behandlung von Cloakenwässern."
Datirt 21. October 1875.

3669. T. J. Smith, London. (C. M. Tessié du Motay, Paris.) „Bleichen von Wolle und Seide."
Datirt 22. October 1875. P. P.

3670. H. Embley und W. Pilkington, Blackburn, Engl. „Nachgeahmtes Holz."
Datirt 22. October 1875.

Eine glattgehobelte Fläche des nachzuahmenden Holzes wird mit einer Aetzalkalilösung behandelt, bis die weicheren Theile entfernt worden und nur das härtere Geäder geblieben ist. Man bestreicht mit Farbe, druckt die Structur auf eine Glasplatte, ätzt diese so, dass die gedruckten Linien erhöht zurückbleiben, und benützt nun die Platte zum Drucken der erwünschten Zeichnung auf irgend ein beliebiges Material.

3680. A. Aitchison und J. Whyte, Manchester. „Fabrikation von Leuchtgas."
Datirt 23. October 1875. P. P.

3681. E. P. Alexander, London. (G. J. L. Herland, Paris.) „Gewinnung von Jod und Brom aus Seetang."
Datirt 23. October 1875. P. P.

3687. F. N. G. Gill, London. „Bierbereitung."
Datirt 23. October 1875. P. P.

Die Würze wird nicht gähren gelassen, sondern mit Alkohol versetzt und mit Kohlensäure imprägnirt.

3703. C. Rawson und J. W. Slater, London. „Behandlung von Cloakenwässern."
Datirt 25. October 1875.

3704. W. Cleland, Linacre, Engl. „Fabrikation von Leuchtgas."
Datirt 26. October 1875.

3729. P. Jensen, London. (T. Achtelstetter, Nürnberg, und S. von Sawiczewsky, Wien.) „Präservirung von Fleisch."
Datirt 27. October 1875. P. P.

3778. J. L. Bell, Rounton Grange, Grafsch. York, Engl. „Raffiniren von Roheisen."
Datirt 30. October 1875.

Das rasche Zerstören des inneren Ueberzuges der rotirenden Puddelöfen wird vom Patentinhaber der Gegenwart von Silicium im Roheisen zugeschrieben. Es wird nämlich dieses in der Puddling-Operation zur Kieselsäure oxydirt, die dann das Eisenoxyd des Ueberzuges angreift.

Es wird deshalb vorgeschlagen, das Roheisen behufs Oxydirens des Siliciums vor dem Einführen in den Rotirofen in einem Bessemer'schen Converter einige Minuten lang einem Luftgebläse — 15 bis 20 Pfund auf den Quadratzoll — auszusetzen.

Aus dem Converter lässt man das flüssige Metall direct in den Rotirofen fliessen.

---

235. R. Gerstl, aus London, den 4. Mai.

Mittheilungen in der Chemischen Gesellschaft waren:

[15. Februar.] F. W. Shaw und T. Carnelly, „Einfluss von Schwefelammon auf die Wirkung verschiedener Salzlösungen auf Kupfer." Kupferblechstückchen wurden durch Eintauchen in schwache Schwefelammonlösung mit einem Sulfidhäutchen überzogen und dann, nach dem Abwaschen, in Lösungen von alkalischen und alkalisch-erdigen Salzen einige Zeit lang liegen gelassen. Vergleich mit Resultaten eines ähnlichen Versuches mit metallisch-blankem Kupfer ergab, dass die Einwirkung genannter Salze im erstern Falle eine bedeutend geringere ist.

W. H. Watson, „Aenderungen in der Zusammensetzung von Wasser aus einer der Seeküste naheliegenden Quelle." Die Aenderungen rühren von periodisch stattfindenden Infiltrationen des Seewassers her.

M. M. P. Muir, „Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf Blei." Aus Versuchen in dieser Richtung folgert Verfasser, dass in erster Linie ein lösliches Bleisalz entsteht, welches sich durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Atmosphäre allmälig in Carbonat umwandelt und als solches niederfällt. In gewissen Lösungen, insbesondere solchen, die salpetersaures Ammon und Chlorcalcium enthalten, geht die Bildung des löslichen Bleisalzes rascher vor sich als das Niederfallen desselben in Gestalt von Carbonat.

W. Carleton-Williams, „Vorläufige Notiz über Diisobutyl-Abkömmlinge." Diisobutyl, das bei 109° siedet und durch Einwirkung von Natrium auf Bromisobutyl entsteht, gab bei Behandlung mit Chlor ein nach Pommeranzen riechendes, bei 170 bis 180° siedendes Gemenge isoprimären und isosecundären Chloroctyls. Mit Kaliacetat und Essigsäure auf 200° erhitzt, lieferte dies Gemisch, ausser den Octylacetaten, ein Octylen, das bei 122° siedet und bei 16° ein specifisches Gewicht von 0.7526 besitzt. Die gemischten, bei 193 bis 205° siedenden Acetate wurden durch Erhitzen mit Aetzkalihydrat in ein bei 175 bis 187° siedendes Gemenge des primären und secundären Octyl-Alkohols verwandelt. Da bei der geringen Menge der beiden eine Trennung nicht möglich war, so wurden die gemischten Alkohole mittelst Bichromat und Schwefelsäure oxydirt, wobei Caprylsäure und ein durch weiteres Oxydiren in Essig- und Kohlensäure sich zerlegendes Aceton auftraten. Es wäre somit für den primären Alkohol die Structurformel

$$CH(CH_3)_2 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2(OH)$$

aufgestellt, und für den secundären

$$CH(CH_3)_2 . CH(OH) . CH_2 . C(CH_3)_2 .$$

Die Isocaprylsäure ist eine etwas nach Baldriansäure riechende, ölige Flüssigkeit; von ihren Salzen sind die des Silbers und Calciums wohlkrystallisirt.

E. Schunk und H. Römer, „Notizen über Krappfarbstoffe." Die erste Notiz handelt von Purpuroxanthincarbonsäure, einer neuen, das natürliche Purpurin begleitenden Substanz; die zweite vom Nachweis sehr kleiner Mengen Alizarin in einem Gemenge von Alizarin und Purpurin. Beide sind in diesen Blättern schon veröffentlicht worden.[1])

Hr. Dupré zeigte einen modificirten Kopp'schen Apparat zur Bestimmung von Harnstoff mittelst unterbromigsauren Natrons vor. Zweck der Modification ist das Entweichen von Bromdämpfen in der Herstellung des Hypobromits zu verhindern.

S. P. Pruen und G. Jones beschrieben einen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure, der sich von Scheibler's Calcimeter hauptsächlich durch die Einschaltung einer Chlorcalciumröhre, zum Trocknen der zu messenden Kohlensäure, unterscheidet. Das Wasser in den Messröhren ist mit einer Schichte Oel bedeckt.

[15. März.] W. A. Tilden und W. A. Shenstone, „Isomere Nitrosoterpene." Mit Bezugnahme auf eine frühere Mittheilung[2]) geben Verfasser an, dass sie gegenwärtig die Nitrosochloride der Terpene

---

[1]) Diese Berichte X, 172 und 175.

[2]) Diese Berichte, VII, 597 und 1025.

durch Einleiten von gasförmigem Nitrosylchlorid in eine gut gekühlte Mischung des Terpens mit Chloroform oder Weingeist. Auf diese bereiten Weise wurden die meistens krystallinischen Nitrosochloride der Terpene aus dem rechts- und linksdrehenden Terpentinöl und aus dem Wachholderbeeren- und Salbeiöl erhalten. Die durch Einwirkung von alkoholischem Aetzkali auf diese Chloride erhaltenen Nitroso-Abkömmlinge sind ohne allen Einfluss auf polarisirtes Licht, schmelzen bei derselben Temperatur, und haben annähernd dieselbe Krystallform, obgleich die ursprünglichen Oele in ihren physikalischen Eigenschaften bedeutend von einander abweichen.

Bei ähnlicher Behandlung wurden die Nitrosochloride der Terpene des Pomeranzenschalen-, Kümmel-, Citronen- und Bergamottöls erhalten. Die Nitrosochloride der zwei erstgenannten Terpene geben bei vorsichtigem Erhitzen geringer Mengen derselben krystallinische Nitrosoderivate; die Einwirkung von Aetzkali in Alkohol war erfolglos. Die Verfasser empfehlen diese Methode zum Unterscheiden isomerer Terpene; auch glauben sie durch ihre Resultate dargethan zu haben, dass die Mehrzahl der natürlichen Terpene, obgleich physikalisch von einander verschieden, doch nicht definitiv chemisch verschiedene Verbindungen wären.

Hr. Gladstone und Hr. Tribe, „Bereitung des Kupfer-Zink-Elementes.“ In dieser Abhandlung summiren die Verfasser ihre Erfahrungen über die verschiedenen Methoden der Darstellung ihres Kupfer-Zink-Elementes, — Zink, gekörnt oder in dünnen Blechstückchen wird mit aus Sulfatlösung niedergeschlagenem Kupfer überzogen. Alles was über diesen Gegenstand seit 1872 veröffentlicht worden ist, erschien, meistens ganz ausführlich, in diesen Blättern.[1]) Das wesentlich Neue in gegenwärtiger Mittheilung sind die hier gegebenen Tabellen, die einen Vergleich der wirksamsten Combination der beiden Metalle gestatten. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Zinkfolie, 5 Cm. breit, 5 M. lang, ungefähr 60 Gr. schwer, wurde gekrümpelt, in Stücke von etwa 600 □ Mm. geschnitten, mit 450 Cc. Kupfersulfatlösung übergossen und in dieser bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung liegen gelassen. Die Wirksamkeit des so bereiteten „Elementes“ wurde durch die Menge des Wasserstoffs, der durch das Cu-Zn-Element aus destillirtem Wasser entwickelt worden, gemessen. Die Einwirkung wurde in allen Fällen 4 Stunden lang gehen gelassen, bevor die Sammlung des Gases begann, damit aller in Lösung befindlicher Sauerstoff vorerst hydrogenisirt würde. Die erste Ablesung geschah nach 16, die zweite nach 40 Stunden.

---

[1]) Diese Berichte, V, 299; VI, 200, 270, 454, 974, 1135, 1550; VII, 364, 741; VIII, 549.

$CuSO_4$ in pCt.	Abgelagertes Cu in Gr.	Mittlere Temperatur	Wasserstoff entwickelt in 16 Stunden [reducirt auf 0° C. und 760 Mm.]	40 Stunden	Mittlere Wirkung von 1 Gr. Kupfer Zwischen 4 u 20 Std.	Zwischen 20 u. 44 Std.	Zwischen 4 u. 44 Std.
0.55	1	17.6° C.	33.5	113.3	33.5	79.8	113.3
1.1	2	-	92.1	255.7	46	81.8	127.8
1.65	3	-	156.9	415.1	52.3	86	138.3
2.2	4	-	169.1	439.3	42.3	67.5	109.8
2.75	5	-	223.6	494.7	44.7	54.2	98.9
3.3	6	-	224.6	546.3	37.4	53.6	91
3.85	7	-	252.8	599.8	36.1	49.5	85.7
4.4	8	-	288.5	682.3	36	49.2	85.3
4.95	9	-	305.4	731.2	33.9	47.3	81.2
6.0	11	18.4° C.	352.4	889.7	32	48.8	80.8
7.1	13	-	389.8	988	29.9	46	76
8.2	15	-	468.7	1147.3	31.2	45.2	76.4
9.9	18	-	479.8	1183.7	26.6	39	65.7
11.5	21	-	494.8	1217.5	23.5	34.4	57.9
13.2	24	-	457.3	1161.2	19	29.3	48.3

Um zu erfahren, welchen Einfluss die Grösse der abgelagerten Kupferkrystalle auf die Wirksamkeit des Elementes hätte, wurden Versuche angestellt, in denen dieselbe Menge Kupfers aus verschieden kräftigen Lösungen niedergeschlagen war. In der folgenden Tabelle bedeutet „Anzahl der Ablagerungen" die Anzahl der gleichen Volumina Kupfersulfatlösung, die successive entfärbt wurden.

Stärke der $CuSO_4$-Lösung	Anzahl der Ablagerungen	Menge des Cu in Gr.	Mittlere Temperatur	Wasserstoff entwickelt in 16 Stunden [reducirt auf 0° C. und 760 Mm.]	40 Stunden
11	1	20	17°.4 C.	338.4	762.3
5.5	2	-	-	441.8	988.1
3.7	3	-	-	522	1124.9
5.5	1	10	-	193.9	476.5
2.7	2	-	-	244.3	573.8
1.8	3	-	-	375.9	818.6
11	1	20	18°.5 C.	430.8	972.7
2.8	4	-	-	561.9	1335.4
1.8	6	-	-	613.4	1463.2
1.4	8	-	-	515.6	1273.4
5.5	1	10	-	300	730.4
1.8	3	-	-	421.4	977
1.4	4	-	-	468.7	1118.9
0.7	8	-	-	450	1095.5

Es ergiebt sich somit, dass um das wirksamste Cu-Zn Element zu bereiten, eine 1.4 bis 1.8 pCt. Sulfat enthaltende Lösung zu verwenden, und die erforderliche Menge Kupfers in 6 bis 8 Niederschlägen aufzutragen sei.

E. Riley, „Chrom-Roheisen." Ein aus Australien importirtes Roheisen enthielt 6 bis 7 pCt. Chrom. Das Metall ist durch diese

Beimengung kaltbrüchig, schmilzt nur schwer, wenn mit Hämatit gemengt und gepuddelt, und obgleich das Chrom in die Schlacke geht, kann das erhaltene Metall doch nicht geschweisst werden.

Stenhouse und Groves, „Notiz über Gardenin". Die aus Dekamali-Gummi extrahirte Substanz krystallisirt in dunkelgelben Nadeln, die bei 164⁰ schmelzen, und deren Analyse zur Formel $C_5 H_6 O_2$ führt. Durch Behandeln von in Eisessig gelösten Gardenin mit Salpetersäure erhielten Verfasser Gardeninsäure in langen, bei 236⁰ schmelzenden Nadeln.

Eine ganz kurze Notiz von denselben Verfassern gab an, dass Ingwerharz mit Kalihydrat geschmolzen Protocatechusäure giebt.

M. M. P. Muir, „Volumetrische Bestimmungsmethode von Wismuth." Eine geringe Modification eines früheren Verfahrens.

Derselbe Verfasser hatte eine Mittheilung über Wismuthsalze, in welcher die Bereitung von $3 Bi_2 O_3 2 Cr O_3$ erwähnt wird.

M. Simpson und C. O'Keeffe beschrieben einen Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs mittelst alkalischen Hypobromites.

[19. April]. E. Riley, „Bestimmung von Mangan in Spiegeleisen." Es war dies eine Besprechung der üblichen Methode, gelegentlich welcher Verfasser bemerkte, dass die Behauptung von Fresenius Gegenwart von Ammonsalzen verhindere die vollständige Präcipitation des Mangans mittelst Brom und Ammoniak, eine irrige sei.

Derselbe, „Bestimmung von Mangan und Eisen in manganhaltigen Eisenerzen." a) Bestimmung des Mangans. Man löst 1 Gr. des bei 100⁰ getrockneten Erzes in Salzsäure, filtrirt, treibt den grössten Theil der freien Säure ab, bringt die Lösung auf etwa $\frac{1}{3}$ Liter, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu und lässt einige Stunden stehen. Die nun von Baryt befreite Lösung wird mit Wasser auf ungefähr 1 Liter gebracht, mit Ammoniak neutralisirt, dann mit essigsaurem Ammon versetzt, gekocht, absetzen lassen und filtrirt.

Der ungewaschene Niederschlag wird wieder in Salzsäure gelöst und wie vorher niedergeschlagen. Das basische Eisenhyperacetat wird mehreremal mit kochendem Wasser, dem einige Tropfen Ammonacetat zugesetzt worden, gewaschen. Das Filtrat wird auf $1\frac{1}{2}$ Liter verdampft, erkalten gelassen, mit 2 bis 4 Cc. Brom versetzt und der Process in üblicher Weise beendigt.

b) Bestimmung des Eisens. Es geschieht dies mittelst einer Normallösung von Kalibichromat. Als Reductionsmittel wird schwefligsaures Natron, anstatt unterschwefligsaures, vorgeschlagen.

M. M. P. Muir, „Nachweis kleiner Mengen von Wismuth." Die auf die Reaction sich beziehenden Daten finden sich in R. Schneider's Untersuchungen über Wismuth.[1])

---

[1]) Pogg. Ann. LXXXVIII, 45.

Derselbe, „Ueber Wismuthsalze.“ Reines Ferridcyanwismuth, $Bi_3 5 Fe Cy_6$, wurde durch Niederschlagen einer nahezu neutralen Lösung von Wismuthnitrat mit Ferridcyankalium, Waschen und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure als gelbbraunes, amorphes Pulver erhalten, das bei 100° sich theilweise zersetzt und in kochendem Wasser suspendirt Blausäure entwickelt.

Schunck und Roemer, „Krappfarbstoffe.“ Bereits in diesen Blättern veröffentlicht. [1])

In der *Royal Institution* hatten wir neulich einen Vortrag von Hrn. Spottiswoode über elektrische Entladungen im Vacuum, bei welcher Gelegenheit ein Inductionsapparat gebraucht wurde, der wahrscheinlich der mächtigste ist, der existirt. Sein Secundär-Draht ist 280 engl. Meilen lang, und die Länge der Funken ist mehr als 3 Fuss.

In der Newcastle Chemischen Gesellschaft machten Edger und Proctor eine Mittheilung über „Esparto-Schlacke“. Die vom Brande eines grossen Lagers von Espartogras herrührende Asche wurde in einem Ziegelofen bis zum Flüssigwerden erhitzt. Die resultirende Schlacke hatte das Aussehen gewöhnlichen dunklen Flaschenglases und enthielt:

Alkalien	10.70
Alkalische Erden	16.75
Oxyde von Eisen, Mangan und Thonerde	4.27
Kieselsäure	64.60.

Das Mittel von Analysen mehrerer Arten von dunklen Medicinflaschen war:

Alkalien	10.7
Alkalische Erden	14.4
Oxyde von Eisen, Mangan und Thonerde	5.8
Kieselsäure	66.3.

Es ist nicht schwer einzusehen, wie bei einem Brande derartiger Materialien die Entdeckung des Glases gemacht werden mochte.

F. S. Barff hat das bekannte Verfahren, Eisen durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf mit einer Schicht Oxyduloxyd zu überziehen, insoweit verbessert, dass es ihm gelingt, den Ueberzug fest anhaftend zu machen. Die Ankündigung des patentirten Verfahrens hat grosses Interesse in industriellen Kreisen hervorgerufen.

In der am 29. März stattgehabten Jahresversammlung der Chemischen Gesellschaft wurde Hr. Gladstone einstimmig zum Präsidenten erwählt.

---

[1]) Diese Berichte X, 550.

236. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1877 (No. 5—8).

Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal im Monat December 1876.

X. Landerer, Mittheilungen aus Griechenland. (Ausstellung von Marmorarten, Schwefelkohlenstoffindustrie, Dynamit zu Zündhölzchen, Thermen in Griechenland und Kleinasien, Alterthumsfunde).

v. Tunner's Mittheilungen über die amerikanische Eisenindustrie.

Schweder, Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Nickels und Kobalts durch Electrolyse (Schluss).

A. Kaiser, Beitrag zum Bau von Förderrollen. Abschluss und Aufsatzvorrichtung für Förderschächte.

H. Hartmann, Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika. (San Juan Grubenbezirk.)

E. Marchese, Silbererze in Sardinien.

Kuhlow, das Kohlenfeld des südlichen Yorkshire.

Egleston, Borsäure in den Lake Superior Eisenerzen.

Explosionen in Kohlenbergwerken.

Plattner's Probirofen in Schemnitz für Holzkohlen.

Pferdegöpel der Gesellschaft Humboldt.

Schnabel, statistische Mittheilungen über die Montanindustrie Russlands im Jahre 1874.

Notizen. Ausstellung von Heiz- und Ventilationsanlagen in Cassel. Reese, Schmelzen von Stahl durch Reibung. Pearse, über Stahl- und Eisenanalyse. Ramdohr, Feuerungsanlage mit Unterwind von constantem Drucke. Ward's Kollergang. Weinhold, über Winkler's und Orsat's Gasanalysenapparat. Pennsylvanischer Anthracithohofen. Witz, industrielle Anwendung des Vanadins. Verschiedene Anwendungen des Asbestes. v. Wagner, Anwendung des Broms in der Probirkunst und chemischen Technologie. Martinstahl aus Erzen. Nekrolog von C. F. H. Credner. Riedler, Entwicklung der nordamerikanischen Eisenindustrie. Ryder, Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen durch Magnetismus. Blakeney's Cupoloofen. Bertrand, electrogalvanische Fällung von Metallen. Quecksilber zum Stahlhärten. Ott's Schweissmethode. Nickellegirungen aus neucaledonischen Erzen. Wedding, Darstellung von manganhaltigem Spiegeleisen. Rider's Luftmaschine. Puddelofen von Espinasse. Gibbs, Ausstellung physikalischer Apparate und chemischer Produkte in London. Karmarsch, über Münzwesen. Boussingault, quantitative Bestimmung des Phosphors in Eisencarbureten. Metcalf, zur Nomenclatur des Eisens und Stahls. Confield's Apparat zum Formatisiren von Mineralien. Nickelerze in Neucaledonien. Britton, über den Wassergehalt der Steinkohle.

Besprechungen. Leunis-Senft, Synopsis der drei Naturreiche. Differentialtarife der Eisenbahnen. G. Schmidt, neue populaire Zinseszinsrechnung. Volkmar, geologische Schilderung der Gegend von Homberg.

Inhaltsangaben. v. Leonhard und Geinitz, Jahrbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Jahrbuch des Bergwesens in Niederländisch-Ostindien. The Engineering and Mining Journal, New York.

Referate. v. Kerpely's ungarische Berg- und hüttenmännische Zeitung.

(No. 9—12).

Fabrikation schmiedeeiserner Röhren.

M. Georgi, Beiträge zum gegenwärtigen Stande der oberschlesischen Zinkindustrie.

Colladon, der Gesteinsbohrmaschinenbetrieb beim Durchhieb des St. Gotthardttunnels.

Aufbereitung. W. Mochel, zwei Worte von dem Abschluss der neuen Handelsverträge und Tarifposition. Akerman-Ehrenwerth, über den Einfluss von Silicium, Schwefel, Phosphor und Mangan auf die Eigenschaften des Eisens. v. Tunner, das Eisenhüttenwesen der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Mothes's Baulexicon.

Inhaltsangaben. Kärnthner Zeitschrift. Zeitschr. d. Königl. Preuss. Statistischen Bureaus. Bulletin de la société de l'industrie minérale.

Referate. Stummer's Ingenieur.

II. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 186, Heft 2 und 3.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg:

35. Wislicenus, Johannes. Ueber Acetessigestersynthesen. S. 161.

36. Conrad, Dr. Max, Privatdocent. Ueber Acetessigsäure-Isamylester. S. 228.

37, Derselbe. Ueber halogensubstituirte Acetessigester. S. 232.

Zeidler, Dr. Franz. Ueber das Verhalten verschiedener Amylene gegen Oxydationsmittel. S. 245.

Hercz, Dr. M. Ueber das Verhalten einiger Ketone zu Oxydationsmitteln. S. 257.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

Reinke, Dr. Otto. Ueber eine Tribromsulfobenzolsäure. S. 271.

Knuth, Dr. Paul. Ueber eine Tribromsulfobenzolsäure. S. 290.

Bahlmann, Dr. Ad. Ueber die Orthoamidosulfobenzolsäure, Orthobromsulfobenzolsäure u. s. w. S. 307.

Etti, Karl. Ueber Catechin. S. 321.

Schwanert, Hugo. Ueber Dinitrosulfotoluolsäuren. S. 342.

Skraupp, Dr. Zd. Hanns. Zur Kenntniss der Eisencyanverbindungen. S. 371.

Niederist, Gustav. Ueber die Einwirkung von Wasser auf die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale. S. 388.

Schorlemmer, C. Bemerkungen zu der Abhandlung von Th. Mehlis: „Ueber die Heptylsäure aus Oenanthol und einige ihrer Derivate", diese Annalen 185, 358. S. 395.

III. Dingler's polytechnisches Journal.

Bd. 224, Heft 1.

Mitscherlich, A. Ueber den Verbrennungspunkt. S. 60.

Cech, C. O. Verwerthung von Abfällen der Pergamentpapierfabriken zur Darstellung von Oxalsäure. S. 70.

Hurter, Ferdinand. Beitrag zur Technologie des Chlorkalkes. Fortsetzung. S. 71.

c) Anwendung der Versuchsresultate auf den Grossbetrieb 71. II) Einfluss fremder Gase auf die Bildung des Chlorkalkes 75.

Boussingault. Ueber die quantitative Bestimmung des in verschiedenen Roheisen-, Stahl- und Stabeisensorten enthaltenen Mangans. S. 80.

Wittstein, G. C. Ueber directe quantitative Bestimmung der Soda in der Potasche und umgekehrt auf sogen. indirectem Wege. S. 85.

Fels, J. Ueber die Aufschliessung des Chromerzes. S. 86.

Methoden von Hart, Calvert, J. B. Britton, F. H. Storrer, Mitscherlich, H. Hager, W. Dittmar, R. Kaiser, J. Clouet.

Goppelsröder, Friedr. Elektrochemische Studien über die Benzolderivate. Fortsetzung. S. 92.

VI) Elektrolyse der Salze des Methylanilins 92. VII) Elektrolyse der Salze des Diphenylamins 93. VIII) Elektrolyse der Salze des Methyldiphenylamins 94. IX) Elektrolyse des Phenols 94. X) Elektrolyse der Naphtylaminsalze 95.

Kielmeyer, A. Cochenilleroth für Wolldruck. S. 96.

Notizen aus der Seidenfärberei.

IV. Comptes rendus.

No. 15 und 16.

Berthelot. Quelques-unes des données fondamentales de la Thermorbimie. P. 674.
Lechartier, G. et Bellamy, F. Sur la présence du zinc dans le corps des animaux et dans les végétaux. P. 687.
Mouillefert, P. Reconstitution du vignoble français par le sulfocarbonate de potassium. P. 694.
Gueraud, F. Résultats obtenus dans le traitement des vignes phylloxérées par les sulfocarbonates alcalins, appliqués au moyen du pal distributeur. P. 697.
Dumas. Observations relatives à la Communication précédente. P. 700.
Vincent, C. Note sur un nouveau mode de fabrication des Sulfures, des carbonates et des sulfocarbonates alcalins. P. 701.
Troost, L. Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volumes des substances vaporisables. P. 708.
Sainte-Claire Deville, H. Observations sur le même sujet. P. 711.
Clermont, Ph. de et Guiot, H. Sur l'oxydations des sulfures métalliques. P. 714.
Truchot, P. Décomposition des substances organiques liquides par l'étincelle électrique, avec production des carbures d'hydrogène fondamentaux. P. 714.
Berthelot. Recherches sur l'acide iodique. P. 734.
Gernez, D. Sur l'état des sels dans les dissolutions. P. 771.
Villiers, A. Sur une nouvelle série de sels acides. 774.
Bourgeoin, E. Transformation de l'acide pyrotartrique ordinaire en bromhydrate d'éthylène tribromé. P. 776.
Calderon, L. Sur les propriétés de la résorcine. P. 779.

V. Sitzungsberichte der kgl. bayr. Academie der Wissenschaften zu München 1876.

Heft III.

v. Kobell. Ueber Heubachit, ein natürlich vorkommendes Kobaltnickeloxydhydrat. Von F. Sandberger. S. 238.
Erlenmeyer. Ueber das Wasser als Oxydations- und Reductionsmittel. S. 292.

VI. Bulletin de l'Academie royale de Belgique.

tome 43, No. 2.

Monckhoven, M. van. Moyens propres à la reproduction photographique des gaz. S. 187.
Chevron, M. L. Action de l'acide azotique sur l'éthylène et du peroxyde d'azote sur l'acétylène. P. 193.

VII. Annales de Chimie et de Physique.

V. Sér., T. X, Février 1877.

Ditte, Alfred. Note historique sur la constitution de la matière.
Berthelot. Formation thermique de l'ozone.
Berthelot. Recherches sur les carbures pyrogénés et sur la composition du gaz de l'éclairage.
Berthelot. Sur l'analyse des gaz pyrogénés.
Du Moncel, Th. Nouvelles recherches sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs et les phénomènes qui l'accompagnent.
Balland. De l'influence des feuilles et des rameaux floraux sur la nature et la quantité du sucre contenu dans la hampe de l'agave.
Béchamp, J. Sur un cas remarquable de l'acide nitrique et d'oxydation de l'acide acétique, avec production d'alcool, sous l'influence de certains microzymas.

V. Sér., T. X, Mars 1877.

Violle, Jules. Mémoire sur la température moyenne de la surface du Soleil.
Berthelot. Décomposition pyrogénée de l'azotate d'ammoniaque.
Berthelot. Préparation de l'acitylène.

Berthelot. Sur la formation thermique de deux aldehydes propyliques isomères.
Berthelot. Sur la formation thermique de l'acide chlorique et des chlorates.
Berthelot. Recherches thermiques sur l'acide hydrosulfureux.
Bertin. Sur le radiomètre.
Wyrouboff, G. Note sur la composition et les formes cristallines de deux ferrocyanures et d'un sulfocyanoplatinate de potassium.
Leclanché. Du rôle du peroxyde de manganèse dans les piles électriques; nouvelle pile au peroxyde de manganèse.
Portes, L. Sur l'existence de l'asparagine dans les amandes douces.

V. Sér., T. X, Avril 1877.

Berthelot. Formation thermique de l'hydroxylamine ou oxyammoniaque.
Berthelot. Appareils pour les expériences calorimétriques effectuées sur le gaz.
Du Moncel. Recherches sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs et les phénomènes qui l'accompagnent.
Poitevin, Alfred. Procédés d'impressions photographiques sans sels d'argent. épreuves inalterables, tirées à l'encre grasse, de planches gravées en creux ou en relief ou par la photographie. Impression ou charbon et aux couleurs en poudre.
Houzeau, Auguste. Sur le dosage de l'acide carbonique contenu dans les eaux.
Muntz et Aubin. Recherches sur la mannite au point de vue de ses propriétés optiques.
Sire, Georges. Paradoxe hydrostatique de Pascal, nouvel appareil de démonstration.
Duvillier, E. Méthode pour retirer le platine des chloroplatinates.

Nekrolog.

Theophil Engelbach.

Von den schmerzlichen Verlusten, welche unsere Wissenschaft in den letzten Jahren beklagen musste, ist der Engelbach's in diesen Berichten noch nicht gewürdigt worden. Der kindlich anspruchslose, in der Stille wirkende Mann, dem doch eine Generation von Chemikern die sichere Grundlage ihres Wissens verdankt, war jeder Reclame und jedem Hinaustreten an die Oeffentlichkeit so abhold, dass gerade seine nächsten Freunde sich scheuten, den Schleier zu lüften, der sein einfaches und arbeitsames Leben umhüllt. Sein ausgezeichneter Lehrer und langjähriger College und Freund Hr. Professor Heinrich Will, welchem wir die Angaben verdanken, die dieser Skizze zu Grunde liegen, begleitete dieselben mit folgenden seiner unvergänglichen Freundschaft entspringenden Worten:

„Es war mir eine Wohlthat, dass ich mich über meinen verstorbenen Freund aussprechen konnte. Ich würde mich kaum enthalten können, etwas mehr über sein privates, anspruchsloses, gediegenes und liebenswürdiges Wesen und seine Kenntnisse nach verschiedenen Richtungen zu sagen, als dem Zweck eines kurzen Nekrologs entspräche. Er würde, wenn er es noch könnte, mir dies geradezu verboten haben.

Dies sind die Gründe, weshalb ich es für zweckmässiger halte, wenn Sie die Zeilen zu seinem Andenken verfassen und ich danke Ihnen dafür, dass Sie sich dieser Mühe unterziehen wollen."

So bleibt denn nichts übrig, als dass der Fremde die Aufgabe wenn auch nur unvollkommen, zu erfüllen sucht, welche die Pietät des Freundes abzulehnen für geboten hält.

Sohn eines Kaufmanns zu Mainz, ward Theophil Engelbach daselbst am 4. September 1823 geboren. Vom 10. bis zum 15. Jahre besuchte er das Gymnasium seiner Vaterstadt und ward darauf zunächst Pharmaceut. In Landau, Carlsruhe, Strassburg, Paris und Versailles als Gehülfe thätig, absolvirte er in Paris die unserem Abiturientenexamen entsprechende Prüfung eines bachelier-ès-lettres, hörte Vorlesungen über Humaniora, Chemie und Botanik, bestand darauf sein pharmaceutisches Examen und fand Anstellung an einem der Pariser Hospitäler. Als Fremder gesetzlich verhindert, das zum Erwerbe einer Apotheke in Frankreich erforderliche Diplom eines Pharmaceuten erster Classe zu gewinnen [1]), ging er Ostern 1852 nach Giessen, wo er Chemie und verwandte Fächer studirte und 1853 zum Doctor promovirt ward. Seitdem war er mehr als 16 Jahre lang an dem Universitätslaboratorium zu Giessen als Unterrichtsassistent unermüdlich thätig, ohne dass je auch nur der Schatten eines Missverständnisses sein Verhältniss zu dem Vorsteher der Anstalt trübte. Im Jahre 1855 habilitirte er sich; 1863 wurde er ausserordentlicher Professor an der Universität. Als er 1869 nach Bonn berufen ward, bedurfte es förmlicher Ueberredung seines Freundes und Lehrers, um ihn zur Uebernahme der vortheilhafteren Stellung im Jahre 1870 zu bewegen. Zwei Jahre später schon, am 1. April 1872, sollte er einem rasch ausgebildeten Lungenleiden erliegen.

In dem Briefe an Hrn. Will, in welchem Hr. A. Kekulé den unerwarteten Tod meldet, nennt er ihn einen harten Schlag für das Laboratorium und bedauert, dass die Redaction des Jahresberichts an einen anderen als an Engelbach übergehn müsse. An der Redaction desselben war Engelbach in den Jahren 1861—1868, als sie in Will's Händen lag, sehr thätig gewesen. Seine Arbeit war productiv nicht so sehr im Sinne des Forschers, als im Sinne des Lehrers, wie er denn auch an seiner eigenen Bildung unablässig weiter arbeitete und ein tiefes und vielseitiges Wissen gewann.

Gleichwohl sind genaue analytische Untersuchungen von ihm veröffentlicht worden: theilweise, wie es seinem Sinne entsprach, durch das Zuthun Anderer. Eine grosse Reihe von Analysen des Trachy-

[1]) So erscheint es aus seinem für die Promotion verfassten curriculum vitae: „sed frustata (quia peregrinus) spe obtinendi pharmacopolae primarii muneris . . . Germaniam redii“.

dolerit im Vogelsberg und des blauen Basalt von Schotten, welche er angestellt hat, wurden von Tasche in seiner Section Schotten der geologischen Specialkarte des Grossherzogthums Hessen mitgetheilt (Darmstadt 1859, ferner Jahrb. d. Min. 1861, S. 93). Die erste von ihm veröffentlichte Arbeit behandelte 1855 die Destillationsprodukte des bituminösen Schiefers von Werther (Dingler's Journ. 138, S. 380) und den Destillationsprodukten fossiler Substanzen war auch seine zweite Arbeit (1857) gewidmet (Ann. Chem. Pharm. Bd. 103). Den spectroskopischen Nachweis des Baryts und Strontians neben viel Kalk lehrt eine Notiz aus dem Jahre 1862 (daselbst Bd. 123). Spectroskopisch wies er ferner in demselben Jahre Lithion in einem Meteoriten nach (Pogg. Ann. Bd. 126) und auf demselben Wege entdeckte er 1865 das Vorkommen von Rubidium und Vanadium im Basalt (Ann. Chem. Pharm. Bd. 135).

Die Bedeutung und der Werth seines Lebens messen sich jedoch an einem anderen Maassstab, als an dem seiner schriftstellerischen Thätigkeit.

A. Oppenheim.

Berichtigungen.

Heft 1, Seite 23, Zeile 6 v. u. lies: „167°" statt „147°".
- 2, - 113, - 5 v. u. lies: „Nachdem" statt „Während".
5, - 438, - 20 v. o. ist „Kohlenoxyd" zu streichen.
- 6, - 447, 8 v. o. lies: „Laugier" statt „Langier".
6, - 447, - 7 v. o. lies: „das aufgelöste Eisen nachher höher oxydirt werden müsste" statt „die aufgelösten Eisenmassen höher oxydirt werden müssen".

Nächste Sitzung: Montag, 14. Mai 1877.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 14. Mai 1877.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt das folgende von dem Bureau des Deutschen Reichstages an den Vorstand der Gesellschaft gerichtete Schreiben mit:

„Der Deutsche Reichstag hat in seiner heutigen Sitzung beschlossen:

die von dem Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft hierselbst unter dem 17. März d. J. eingereichte Petition durch die zu dem Entwurfe eines Patentgesetzes gefassten Beschlüsse für erledigt zu erklären.

Dem Gesellschafts-Vorstande beehrt sich das unterzeichnete Bureau hiervon ergebenst Mittheilung zu machen.

Das Bureau des Deutschen Reichstages.
Happel,
Geheimer Kanzlei-Rath, Bureau-Direktor."

An die Mittheilung dieses Schreibens anknüpfend, bemerkt der Vorsitzende: die Gesellschaft werde mit Genugthuung die Fassung des neuen Patentgesetzes begrüsst haben, in so fern in derselben den wesentlichen Desideraten, welche der Vorstand dem Reichstage unterbreitet habe, namentlich aber der Bitte Rechnung getragen sei, es möge bei der Ertheilung von Patenten für chemische Erfindungen der Grundsatz festgehalten werden, dass einzig und allein die Methode der Darstellung eines chemischen Productes, nicht aber das Product selbst Gegenstand des Patentes sein kann.

Herr Tiemann verliest darauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 13. Mai.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Guido von Bechi, Fluntern bei Zürich, Platten-Str. 29;
L. C. Schwab, C. A. C. Libosan, Assistent } Chem. Lab. d. Athenaeum illustre, Gröneburgwal, Amsterdam;
J. Romeny, Amsterdam, Harten Straat 26;
Dr. Sidney A. Norton, Professor am Ohio Agricultural and Mechanical College, Columbus (Ohio);
Karl Forrer, Adresse: K. Oehler, Anilinfarben-Fabrik in Offenbach a. M.;
Dr. Hugo Weidel, Wien, Währinger-Str. 10.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Erich Jacobs, Berlin SW., Linden-Str. 19, I (durch H. Limpricht und H. Schwanert);

Franz Möves, Berlin, Prinzen-Str. 79 (durch C. O. Cech und T. H. Norton);

Lewis M. Norton, Berlin NW., Georgen-Str. 35 (durch T. H. Norton und R. Hellon);

C. Ventura, Zürich, Analyt. Laborat. Polytechnicum (durch V. Meyer und G. Lunge);

Heinrich Siepmann,
Carl Haverbeck,
Reinhard Weiss,
Theodor Schnutz,
Franz Graeff,
Philipp Andreae,
Franz Calliess,
Fritz Poppe,
} Chem. Univ.-Laborat. Freiburg i. B. (durch A. Claus und H. Wichelhaus);

G. Krausser, Stockum b. Düsseldorf (durch C. Bulk und F. Tiemann);

F. Salathe, Oberstrass b. Zürich, Pension Merz (durch V. Meyer und G. Lunge);

E. S. Hart,
Dr. A. D. Lawrie,
Dr. Lyman B. Hall,
Dr. Harmon N. Morse,
} Baltimore, Mas. John Hopkin's University (durch Ira Remsen und S. P. Sadtler);

Eben N. Horsford, Professor, Cambridge Mas. (durch T. H. Norton und R. Hellon);

Dr. Edgar F. Smith, Assistent, Philadelphia, University Pensylvania (durch S. P. Sadtler und G. F. Barker);

Dr. Hugo Schultze, Professor und Director der landwirthschaftlichen Versuchsstation Braunschweig (durch W. Kubel und F. Tiemann);

Willy Borchers,
Otto Krüger,
Albert Prelle,
Georg Heiner,
} Erlangen, Chem. Univ.-Laborat. (durch F. v. Gorup-Besanez u. A. Hilger);

G. Spiess, Secretair der Kais. Leop. Carol. Deutsch. Akademie der Naturforscher, Dresden (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann);

Dr. Knublauch, Chemiker der Gas- und Wasserwerke, Cöln (durch O. Döbner und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

D. D. Georgii Ernesti Stahlii. Fundamenta Chymiae dogmaticae et experimentalis etc. Partes III. Annexus est Tractatus Isaaci Hollandi de salibus et oleis metallorum. Ed. secunda. Norimbergae MDCCXLVI.
Poggendorff's Annalen, Bd. 130, 131, 132.
Journal of the Chemical Society, Bd. 2, 3, 4, 5, Jahrg. 1864—1867.
Bulletin de la Société chimique de Paris, tome 1—8
Leçons de Chimie, professées en 1864 et 1865. Paris 1866.
(Von Hrn. Dr. C. Scheibler.)

Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie, Jahrg. 1855—1859. (Von Hrn. Oppenheim.)
S. Alexeyeff. Organische Chemie. Kiew 1877. (In russischer Sprache; vom Verf.).
W. Bornemann. Ueber Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser. Inaug.-Dissert. Tübingen 1877. (Vom Verf.).
Allgemeine Chemikerzeitung, No. 17, 18, 20, 21.
Der Naturforscher No. 17, 18.
Polytechnisches Notizblatt, No. 8, 9.
Centralblatt für Agriculturchemie. Heft 4. April.
Chemisches Centralblatt, No. 17, 18.
Deutsche Industriezeitung, No. 17, 18, 19.
Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. 1877, Band XXVII, Jan., Febr., März.
R. v. Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie, Jahrgang 1876.

Im Austausch:

Landwirthschaftliche Jahrbücher, V. Band (1876); VI. Band, 1877, Heft 1, 2 und Supplementheft.
Monatsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Sept. und Oct., Novemb., December 1876.
Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie, XV. Jahrg. (1874); Aprilheft; nebst Beilagen: „Der Rathgeber in Feld, Stall und Haus" und „Der Marktbericht".
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, No. 6.
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, IV. Heft, April.
American Chemist, Vol. VII, No. 7, 8.
Atti della R. Accademia dei Lincei. Fasc. 5, Aprile.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique, No. 3.
Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 8, 9.
Chemical News, Vol. 35.
Gazzetta chimica italiana. Fasc. IV e V.
Journal of the Chemical Society, April.
Maandblad voor Natuurwetenschappen, No. 6.
Le Moniteur scientifique, Mai.
Revue scientifique, No. 44, 45, 46.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 224, H. 2.
Comptes rendus, t. LXXXIV, No. 17, 18, 19.

Der Schriftführer: Eug. Sell.   Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 13. Mai 1877.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, A. Franck, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Mar-

tius, A. Oppenheim, A. Pinner, C. Scheibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Vogel, H. Wichelhaus.

1) Der Bibliothekar verlangt und erhält Indemnität für den bereits eingeleiteten Austausch der Berichte gegen

a. das Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich, nebst 2 Beilagen: „der Marktbericht" und „Rathgeber für Feld, Stall und Haus";
b. die Chemical News und
c. das Journal der Accademia dei Lincei in Rom.

Er theilt ferner mit, dass in den in der Bibliothek vorhandenen Serien von Jahrgängen des „Journals für praktische Chemie" und des „chemischen Centralblattes" — welche durch eine frühere Schenkung des Hrn. Dr. Hugo Müller in London wesentlich vermehrt sein — die Jahrgänge von 1865—1867 incl. fehlen und wünscht, dass der Vorstand ihn zu geeigneten Schritten ermächtige, um diese Lücken auszufüllen. Es wird beschlossen, dem Bibliothekar anheimzugeben, in diesen und in ähnlichen Fällen die Mitglieder der Gesellschaft auf dem Umschlage der Berichte zur Vervollständigung der Bibliothek aufzufordern. Herr Sell erklärt sich alsbald bereit, die fehlenden Jahrgänge des chemischen Centralblattes der Bibliothek zu überweisen.

2) Die Publications-Commission beantragt, der Vorstand möge in Sachen der Anfertigung eines General-Registers über den Inhalt der ersten zehn Bände der Berichte eine Concurrenz ausschreiben. Dieser Antrag wird genehmigt und es wird beschlossen, auf dem Umschlage der nächsten drei Hefte der Berichte die folgende Einladung abzudrucken:

„Der Vorstand hat in der Sitzung vom 14. Januar beschlossen, zur Feier des zehnjährigen Bestehens der Gesellschaft ein General-Register über den Inhalt der ersten zehn Bände der Berichte herauszugeben. Er fordert hierdurch diejenigen, welche diese Arbeit zu übernehmen wünschen, auf, bis zum 16. Juli dieses Jahres dem Berliner Vorsitzenden, Hrn. Professor A. W. Hofmann, geeignete, mit ihrer Namensunterschrift versehene Vorschläge unter Beifügung eines den Inhalt der ersten drei Hefte des laufenden Jahrganges der Berichte verzeichnenden Probe-Registers einzureichen.

Das anzufertigende General-Register soll sich nicht auf eine Zusammenstellung der Einzel-Register beschränken, sondern aus einer völlig neuen Bearbeitung des gesammten Stoffes hervorgehen und ausser den Originalarbeiten auch die Correspondenzen und Patentberichte umfassen.

Dasselbe soll bei möglichster Kürze des Ausdruckes eine unzweideutige und genügende Auskunft über den gesammten Inhalt der ersten zehn Bände der Berichte geben.

Aus den einzureichenden Vorschlägen muss namentlich auch ersichtlich sein, wie die unter mancherlei Formen angegebene Autorschaft zu registriren beabsichtigt wird.

Der Vorstand wird die Bearbeitung demjenigen Bewerber übertragen, welcher bei sonst gleicher Zuverlässigkeit die geeigneteste Form für das Register in Vorschlag bringt. Die Bearbeitung muss im Manuscript 10 Monate nach erfolgter Entscheidung des Vorstandes druckfertig eingeliefert sein.

Für die Bearbeitung ist ein Honorar von 4000 Rmk. festgesetzt, welches der Vorstand bis auf 5000 Rmk. erhöhen wird, wenn das fertige Register in der That allen an dasselbe gestellten Anforderungen genügt."

3) Der Vorsitzende theilt mit, dass das Münchener Local-Comité sich mit den von dem Vorstande vorgeschlagenen Aenderungen der Instruction für die Executiv-Commission des Liebig-Denkmals einverstanden erklärt habe und dass demnach der Wahl der beiden von dem Vorstande zu ernennenden Mitglieder dieser Commission kein Hinderniss mehr im Wege stehe. Bei der nunmehr folgenden Wahl werden die Herren A. W. Hofmann und C. Scheibler zu Mitgliedern der Executiv-Commission ernannt.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

237. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 7. Mai; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

XLII. Zur Kenntniss des Anthrachinons.

Schon vor mehreren Jahren hatte ich die Beobachtung gemacht, dass eine kochende alkoholische Lösung von Anthracen beim Einleiten von Chlor oder beim Eintropfen von Brom nach kurzer Zeit Anthrachinon ausfallen lässt, und da bei verschiedenen Darstellungen des letzteren Körpers nach dieser Methode aus unreinem Anthracen gute, dem Anthracengehalt nahezu entsprechende Ausbeuten erhalten wurden, so kam ich auf den Gedanken, dass sich vielleicht auf diese Reaction eine einfache Methode zur Bestimmung des Anthracengehaltes in rohen Anthracensorten gründen liesse. Leider haben die Versuche, die Hr. Gaess auf meine Veranlassung in dieser Richtung ausführte, unsere Erwartung nicht be-

stätigt. Aus Rohanthracen, dessen Anthracengehalt nach der bekannten Chromsäuremethode zu 56 — 57 pCt. wiederholt festgestellt war, erhielt Hr. Gaess bei einer Reihe quantitativer Bestimmungen der durch Chlor entstandenen Anthrachinonmengen Zahlen, aus denen sich der Anthracengehalt immer differirend berechnete — bald um 2, 3, 4 pCt. zu gering, in anderen Fällen, namentlich wenn ein wasserhaltigerer Alkohol angewendet, oder das Einleiten von Chlorgas länger fortgesetzt war, um einige Procente zn hoch. — Nach unseren Erfahrungen sehen wir den Grund für das Erhalten so abweichender Resultate einmal darin, dass es sehr schwer ist, gerade das Verhältniss des Lösungsmittels zu treffen, bei welchem alles Anthrachinon und nur dieses ungelöst bleibt, und zweitens in dem Umstand, dass leicht gechlorte Anthrachinone entstehen, wie ja neuerdings nachgewiesen ist, dass durch Einleiten von Chlor in alkoholische Anthrachinonlösungen solche gechlorte Produkte dargestellt werden können.

Immerhin aber scheint mir die Reaction an und für sich nicht ohne Interesse, zumal auf dem gleichen Wege Naphtalin nicht in Naphtochinon übergeführt werden kann. So wie wir die Reaction gewöhnlich ausgeführt haben, eignet sie sich ausserdem zu einem Vorlesungsversuch. Wird 1 Gr. Anthracen in einem Kölbchen mit etwa der 4 — 6 fachen Menge Alkohol übergossen, so dass sich beim Kochen nur ein Theil löst, und dann in die siedende Flüssigkeit ein lebhafter Chlorstrom geleitet oder Brom eingetragen, so entsteht nach einiger Zeit eine klare Lösung, die bei weiterer Zuführung des Halogenes plötzlich stark aufwallt und das gebildete Anthrachinon ausscheidet. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Filterrückstand zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit verdünnter Natronlösung ausgewaschen und nach dem Trocknen zwischen zwei Uhrgläser sublimirt. Man erkennt im Sublimat die chlorhaltigen Produkte an ihrer intensiveren gelben Farbe.

Wie das Hydroanthrachinon von Böttcher und Graebe und Liebermann durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge dargestellt worden ist, so erhält man es auch aus dem Anthrachinon durch Behandeln mit Natriumamalgam. Bringt man Anthrachinon mit letzterem zusammen und übergiesst das Gemenge mit Wasser, so erhält man nach kurzer Zeit, namentlich wenn man stärkeres Bewegen des Gefässes vermeidet, eine klare, tiefroth gefärbte Lösung von Hydroanthrachinon-Natron, die nach dem Abgiessen vom überschüssigem Amalgam beim Stehen an der Luft allmälig, schneller beim Schütteln mit Luft, ihre Farbe vollkommen verliert und dabei feine Nädelchen von regenerirtem Chinon ausscheidet. Ich habe diese brillante Reaction in Gemeinschaft mit Hrn. Schnutz etwas eingehender studirt und es ist uns

gelungen, einige Formen für dieselbe aufzufinden, die sie nicht nur zu einem eleganten Vorlesungsversuch, sondern auch zur Nachweisung der geringsten Spuren von Anthrachinon geeignet machen. Man bringt in einem Reagenzcylinder einige Flocken sublimirten Anthrachinons (1 Mgr. ist weitaus hinreichend) mit etwas Natriumamalgam zusammen, und übergiesst mit absolutem, alkoholfreiem, Aether. Schüttelt man die Masse einige Mal tüchtig durch, so verwandeln sich die fein vertheilten Chinonkryställchen in eine braunschwarze, im Sonnenlicht glänzende, Suspension von Krystallflitterchen (vielleicht eine Natriumverbindung des Chinon's?). Lässt man nun einen Tropfen Wasser in den Aether fallen, so entsteht beim leichten Bewegen des Cylinders, namentlich um das Amalgam herum, eine prachtvoll rothe Färbung, die, sobald man die über dem Aether befindliche Luft durch die Masse hindurch schüttelt, sofort verschwindet, um beim ruhigen Stehen nach kurzer Zeit von Neuem zu erscheinen; und dieses Spiel des abwechselnden Erscheinens und Verschwindens der Färbung lässt sich mit derselben Chinonmenge dutzendemal so oft wiederholen, als noch Wasser und Natriumamalgam vorhanden sind. Uebergiesst man ferner Spuren von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol,[1]) so tritt nach ganz kurzer Zeit an der Berührungsstelle von Amalgam und Alkohol die Bildung einer dunkelgrünen Zone ein, die beim leichten Schütteln die ganze Flüssigkeit prachtvoll grün färbt, aber beim Durchschütteln von Luft vollkommen verschwindet. Und auch diese Erscheinung lässt sich mit Spuren von Anthrachinon, wenn Amalgam genug vorhenden ist, beliebig viele Male wiederholen. Beweisen diese Versuche eigentlich schon zur Genüge, dass aus den gefärbten Produkten stets wieder Anthrachinon beim Schütteln mit Luft regenerirt wird, so haben wir es doch nicht für überflüssig gehalten, dieses auch direct nachzuweisen, indem wir nach wiederholt ausgeführter Reaction den Schmelzpunkt der wieder abgeschiedenen Substanz bestimmten. Wir fanden ihn, gleich dem des ursprünglich angewendeten Anthrachinons, nach unseren Thermometern $= 275^0$, resp. 277^0 C. Die Frage nach der Zusammensetzung der grünen Verbindung, die bei der leichten Zersetzbarkeit derselben nicht einfach zu erledigen sein dürfte, haben wir uns vorgenommen, weiter zu verfolgen.

Desgleichen habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Schnutz angefangen, die Einwirkung von Zinkaethyl auf Anthrachinon zu studiren. Wir erhalten dabei, indem 4 Mol. Zinkaethyl sich mit 1 Mol. Chinon

[1]) Enthält der Alkohol noch eine Spur von Wasser, so tritt die eben beschriebene Rothfärbung ein, und wiederholt sich nach dem Schütteln mit Luft um so öfter, je mehr Wasser vorhanden war. Eine ausgezeichnet scharfe Reaction, um Alkohol auf einen Wassergehalt zu prüfen!

umzusetzen scheinen, eine sehr lebhafte Reaction, aus der nach dem Zersetzen der braunen, pflasterartigen Masse mit Wasser und Salzsäure (zum Entfernen des Zinkoxydes) eine in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz hervorgeht, die wir jedoch bis jetzt nicht zum Krystallisiren bringen konnten. In Salpetersäure löst sie sich mit Leichtigkeit, und aus dieser Lösung fällt durch Wasser ein festes Nitroprodukt, mit dessen näherer Untersuchung wir soeben beschäftigt sind. Die Einwirkung von Zinkaethyljodid, wie man es direct aus Jodaethyl und Zink erhält, auf Anthrachinon geht weit ruhiger und glatter von Statten, sie lieferte das nämliche Produkt. Wir haben auch die Umsetzung der anderen Chinone — Benzol- und Naphtochinon — mit Zinkaethyl in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, und hoffen, vielleicht in diesen Reactionen ein Mittel zu finden, die schon öfters ausgesprochene Vermuthung zu belegen, dass die Körper, die wir jetzt noch mit dem allgemeinen Namen „Chinone" zusammenzufassen pflegen, nicht wirklich analog construirt sind.

In dem gleichen Sinne, das möchte ich nicht unerwähnt lassen, habe ich auch die Reaction von Blausäure und von Blausäure und Salzsäure auf die verschiedenen Chinone in Angriff nehmen lassen, und hoffe, bald über die Ergebnisse dieser Untersuchungen Näheres berichten zu können.

Freiburg i. B., den 5. Mai 1877.

LXIII. Cyankalium und Chlormaleïnsäure-Aether.

In Fortsetzung meiner früher mitgetheilten Untersuchungen über die Einwirkung von Cyankalium auf halogenisirte organische Verbindungen habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Franck das Verhalten des Chlormaleïnsäure-Aethers, als eines der Addition fähigen Moleküls in dieser Hinsicht näher studirt. — Für die Darstellung dieses Aethers empfehlen wir vom Chlormaleïnchlorid auszugehen und letzteres direct, wie es beim Erhitzen von Weinsäure mit Phosphorpentachlorid resultirt, mit absolutem Alkohol zu zersetzen. Man erhält dann nach einige Male wiederholter Destillation den Aether als eine fast farblose, unzersetzt destillirende Flüssigkeit. Herr Franck fand den Siedepunkt bei 735 Mm. Barom. = 243—245° C. (uncorr.), das spec. Gewicht bei 20° C. = 1.178. Die Chlorbestimmung ergab 16.99 pCt. Cl, berechnet 17.19 pCt. Cl.

Die Umsetzung des Aethers mit Cyankalium erfolgt von selbst, wenn man 1 Mol. des ersteren mit einer Lösung von 3 Mol. Cyankalium in dem doppelten Gewicht Wasser zusammenbringt und diesem Gemisch soviel Alkohol hinzufügt, dass eine klare Lösung entsteht. Nach etwa 5 Minuten tritt dann starke Wärmeentwicklung ein. Chlor-

kalium scheidet sich in Krystallmassen aus, während die Flüssigkeit eine intensiv braune Farbe annimmt. Nach mehrstündigem Stehen scheint die Reaction beendet, wenigstens wird dann auf Zusatz von Wasser kein Chlormaleïnsäure-Aether mehr ausgeschieden. — Wir haben in der verschiedensten Weise versucht, die hier offenbar zunächst entstandenen, cyanirten [1]) Produkte zu isoliren, und der näheren Untersuchung zugänglich zu machen, allein mit vollkommen negativem Resultat. — Es entstehen stets Gemische mehr oder weniger weit der Zersetzung anheim gefallener Produkte, deren Trennung, da sie bei jeder darauf bezüglichen Operation eine weitere partielle Umsetzung erleiden, nicht gelingt. — Wird durch anhaltendes Kochen mit Kali oder mit Salzsäure die vollständige Umsetzung der ursprünglich gebildeten oder schon theilweise zersetzten Cyanverbindungen bewirkt, so resultirt als letztes Produkt nur Bernsteinsäure. Die schliesslich in beträchtlichen Mengen erhaltene Säure lieferte Herrn Franck bei der Analyse:

40.7 pCt. C. und 5.23 pCt. H,

während die Formel der Bernsteinsäure:

40.68 pCt. C. und 5.08 pCt. H

verlangt.

Betrachtet man dieses Endergebniss für sich allein, so erscheint der Totaleffekt der Umsetzung mit Cyankalium als eine Reduction, insofern die Ueberführung der Chlormaleïnsäure in Bernsteinsäure durch Substitution von Chlor durch Wasserstoff und zugleich durch Wasserstoffaddition bewirkt wird. Eine Reaction, die der, vor einiger Zeit von Herrn Böttinger (Diese Ber. IX, 1621) angegebenen Ueberführung von Brenztraubensäure in Milchsäure durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure ganz analog ist.

Die einfachste Erklärung des ganzen Vorganges dieser Bernsteinsäurebildung ergiebt sich wohl aus der mit meinen frühern Mittheilungen vollkommen harmonirenden Annahme, dass aus der Chlormaleïnsäure in Folge gleichzeitiger Substitution des Chlors durch Cyan und Addition von Cyanwasserstoff zuerst eine Dicyanbernsteinsäure entsteht, welche bei der Zersetzung ihrer Cyanreste statt dieser nicht zwei Carboxylgruppen, sondern unter Ausgabe von Kohlensäure einfach zwei Wasserstoffatome im Molekül behält.

Dieser Auffassung gegenüber erscheint es mir von besonderem Interesse, auch das Verhalten der Dibrombernsteinsäure gegen Cyankalium in das Studium zu ziehen. Ich hege keinen Zweifel, dass die hierauf bezügliche Untersuchung, die Herr Calliess im

[1]) Nach Analogieschlüssen wohl: cyanmaleïnsaures und dicyanbernsteinsaures Kali.

hiesigen Laboratorium in Angriff genommen hat, zu einem den obigen Thatsachen entsprechendem Resultat führen wird; und ebenso glaube ich, wenigstens vor der Hand, dass auch aus der Monobrombernsteinsäure auf dem gleichen Wege wieder Bernsteinsäure erhalten wird. — Ich lasse daher soeben die von Herrn Orlowski (Diese Ber. IX, 1604) erwähnten Untersuchungen wiederholen. — Zugleich möchte ich, wenn das auch die hier besprochene Frage nicht direct berührt, mir erlauben, zu bemerken, dass auch die von Herrn Orlowski in derselben Notiz (S. 1605) angeführte Verbindung „$C_2H_3(CN)_3$“ anderen Erfahrungen gegenüber Bedenken erregen kann, und um den schon öfters von mir betonten Satz, dass sich nicht mehr als eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom anlagern lasse, weiter zu prüfen, habe ich die Wiederholung sowohl dieser Reaction, wie auch der von Amato[1]) beschriebenen Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigsäure-Aether in Angriff nehmen lassen.

Freiburg i. B., 12. Mai 1877.

238. L. F. Nilson: Ueber Einwirkung von Jod und Alkohol auf Platonitrite.

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

Während meiner fortgesetzten Untersuchung über die Platonitrite[2]) habe ich durch Behandlung der Kalium- und Bariumsalze mit Jod interessante Jododerivate erhalten, über welche ich hier berichten will.

Da die Lösungen der genannten Salze das feste Jod nur sehr langsam und schwierig aufnahmen, liess ich 1 Mol. desselben in alkoholischer Lösung auf 1 Mol. der Platonitrite einwirken. Nach freiwilligem Verdunsten schied die dunkelrothbraune Flüssigkeit kleine, schwarze Krystalle ab, wahrscheinlich ein additives und mit dem von Blomstrand beobachteten Bromid[3]) analoges Produkt. Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit trat schon bei 30—40° eine stürmische Entwickelung von Gasen ein, unter denen der Aldehyd schon durch seinen charakteristischen Geruch leicht zu erkennen war; die Lösung wurde heller und heller, endlich klar und schön bernsteingelb. Nur das Kaliumsalz schied ausserdem einen unbedeutenden, festen, schwarzen Absatz an den Rändern des Becherglases ab; es war indessen leicht, das aus der Lösung krystallisirende Jododerivat davon zu befreien, da dieses Salz sich sehr leicht, die schwarze Substanz hinterlassend,

[1]) Lieb. Annal. 162, 390.
[2]) Diese Ber., IX, 1722.
[3]) Journ. f. prakt. Ch. N. F. 3, 214.

in wenig kaltem Wasser löste und aus dieser Lösung vollkommen rein anschoss.

Das **Kaliumsalz** bildet auf diese Weise nach freiwilligem Verdunsten der Lösung sehr grosse, vierseitige, glänzende, bernsteingelbe Säulen, die an der Luft beständig sind und bei 100° nur ihr Wasser verlieren.

Analyse:

1) 0.619 Gr. gepressten Salzes verloren bei 100° 0.0335 Gr. Wasser und gaben dann nach dem Abtreiben mit überschüssiger Schwefelsäure und Glühen einen Rückstand von 0.3475 Gr. Platin + Kaliumsulfat. Daraus nahm Wasser 0.1635 Gr. Sulfat = 0.0734 Gr. Kalium auf, indem der Platinrückstand 0.184 Gr. wog.

2) 0.454 Gr. gepressten Salzes verloren bei 100° 0.0245 an Gewicht und wurden dann mit kaustischem Kalk vermischt; das Gemisch wurde mit Sodalösung durchtränkt und in einem Platintiegel geglüht, die Masse mit heissem Wasser ausgezogen, die erhaltene Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und dann mit Salpetersäure etwas sauer gemacht. Das auf diese Weise erhaltene Jodsilber wog 0.324 Gr., entsprechend 0.1751 Gr. Jod.

3) 0.3855 Gr. gepressten Salzes gaben ebenso 0.2715 Gr. Jodsilber, entsprechend 0.1467 Gr. Jod.

4) 0.424 Gr. gepressten Salzes gaben bei volumetrischer Stickstoffbestimmung nach **Dumas'** Verfahren 15.2 Cc. Stickstoff bei 12.2° und 0.771 M.

In Procenten sind diese Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kaliumsulfat + Platin	56.14	—	—	—
Kalium	11.86	—	—	—
Platin	29.72	—	—	—
Jod	—	38.57	38.06	—
Stickstoff	—	—	—	4.31
Wasser	5.48	5.40	—	—

und führen zu der Formel:

$$K_2 . N_2 O_4 J_2 . Pt + 2 H_2 O,$$

die erfordert:

$K_2 SO_4 + Pt$	372.2	56.55
K_2	78.2	11.89
Pt	198.0	30.08
J_2	254.0	38.59
N_2	28.0	4.25
O_4	64.0	9.72
$2 H_2 O$ . . .	36.0	5.47
	658.2	100.00

Das Bariumsalz krystallisirt auch in ausgezeichnet schönen, diamantglänzenden, bersteingelben, schief vierseitigen Säulen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, hält sich an der Luft unverändert und verliert bei 100° einen Theil seines Wassers.

Analyse:

1) 0.671 Gr. gepressten Salzes verloren bei 100° 0.048 Gr. Wasser und gaben nach Abtreiben mit Schwefelsäure einen Glührückstand von 0.3795 Gr. Bariumsulfat + Platin.

2) 0.472 Gr. gepressten Salzes, das bei 100° 0.034 Gr. an Gewicht verlor, lieferten nach dem Glühen mit Ammoniumcarbonat und Ausziehen mit Salzsäure 0.123 Gr. Platin; das Filtrat lieferte 0.142 Gr. Bariumsulfat = 0.0835 Gr. Barium.

3) 0.607 Gr. gepressten Salzes gaben nach der unter dem Kaliumsalze Anal. 2) angeführten Behandlung 0.38 Gr. Jodsilber, entsprechend 0.2054 Gr. Jod.

Oder procentisch:

	I.	II.	III.
Bariumsulfat + Platin	56.56	—	—
Barium	—	17.69	—
Platin	—	26.06	—
Jod	—	—	33.84
Wasser	7.15	7.20	—

während die Formel:

$$Ba . N_2 O_4 J_2 . Pt + 4 H_2 O$$

erfordert:

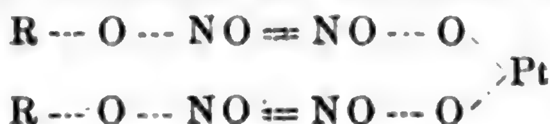
$BaSO_4$ + Pt	431	57.24
Ba	137	18.19
Pt	198	26.30
J_2	254	33.73
$2NO_2$ . . .	92	12.22
H_2O . . .	18	2.39
$3H_2O$ . . .	54	7.17
	753	100.00

Das Silbersalz. Aus der Lösung der beschriebenen Salze fällt Silbernitrat eine in Wasser sehr schwer lösliche, citrongelbe, vollkommen amorphe Verbindung. Wäscht man dieselbe mit Wasser aus und legt sie auf Fliesspapier, so nimmt sie eine blutrothe Farbe an; ebenso verhält sich nach einiger Zeit auch ihre schwach gelbe Lösung. Diese Farbenveränderung rührt wahrscheinlich von einer innerhalb des Moleküls stattfindenden Umlagerung her, wobei Jodsilber und irgend eine Platonitrosylsäure mit ihrer für diese Verbindungen so charakteristischen rothen Farbe gleichzeitig gebildet werden. Bei gelinder Glühhitze giebt das Silbersalz erst rothe und dann violette Dämpfe von salpetriger Säure und Jod ab.

Die beiden analytisch untersuchten und ihrer Zusammensetzung nach übereinstimmenden Salze enthalten, wie man sieht, nur halb so viel Stickstoff, wie die Platonitrite, aus welchen sie entstanden sind. Die Umsetzung, durch welche dieselben gebildet werden, ist sehr bemerkenswerth. Ohne Zweifel addirt sich das Jod erst zu dem Platonitrite und giebt das Jodid:

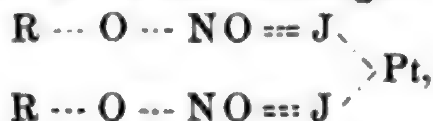
$$R_2 . 4NO_2 . PtJ_2,$$

worin also vierwerthiges Platin anzunehmen ist. Erhöht man dann die Temperatur, so nimmt der Alkohol an der Reaction Theil. Schon bei 30—40° tritt eine wesentliche Veränderung ein; das Platin wird wieder dadurch zweiwerthig, dass zwei Gruppen NO_2 austreten, einen Theil des Alkohols zu Aldehyd oxydiren, mit einem andern Theil Aethylnitrit bilden und von den beiden Jodatomen ersetzt werden. Kann man nun die Constitution der Platonitrite durch die Formel:



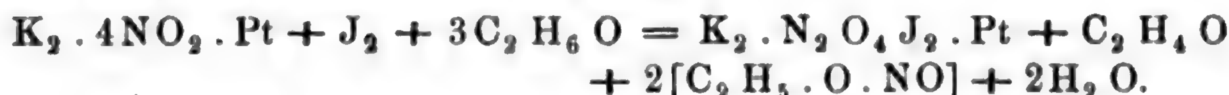
R — O — NO = NO — O
 >Pt
R — O — NO = NO — O

ausdrücken, so wird die der Jodverbindungen:



R — O — NO = J
 >Pt,
R — O — NO = J

ein sehr interessantes Mittelglied zwischen Platonitriten und Jodoplatiniten. Die Bildung derselben aus Platonitriten, Jod und Alkohol findet nach folgender Reactionsformel statt:



$$K_2 . 4NO_2 . Pt + J_2 + 3C_2H_6O = K_2 . N_2O_4J_2 . Pt + C_2H_4O + 2[C_2H_5 . O . NO] + 2H_2O.$$

Dass dabei Aldehyd ohne Ausscheidung metallischen Platins auftreten kann, zeigt nur, mit welcher ausserordentlichen Stärke Stickstoff und Platin einander gebunden haben; jedoch bleibt es bemerkenswerth, dass gerade die dem Platin am nächsten liegenden Nitrosylgruppen entfernt werden, was aus dem Verhalten des Silbersalzes in der Hitze deutlich hervorgeht.

Das Radical der neuen Salze dürfte man in Uebereinstimmung mit der Benennung, die ich den in Rede stehenden Verbindungen schon gegeben habe, Platodijododinitrosyl nennen können und die Salze kürzlich Platojodonitrite. Durch doppelte Zerlegung des Bariumsalzes mit Sulfaten lässt sich, wie man vermuthen kann, ohne Zweifel eine ganze Reihe dieser Platojodonitrite darstellen; die Untersuchung derselben soll mich in der nächsten Zeit beschäftigen.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, 10. Mai 1877.

239. L. F. Nilson: Ueber eine neue Platonitrosylsäure.

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Durch Zerlegung einer Lösung von Bariumplatonitrit mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und Abdampfen derselben im Vacuum über Kaliumhydrat erhielt Lang[1]) eine Krystallisation von äusserst feinen, mikroskopischen, wie Chromsäureanhydrid gefärbten Nadeln, die mit Wasser eine gelbliche, saure Flüssigkeit gaben, welche mit Kaliumhydrat neutralisirt ein dem Kaliumplatonitrite vollkommen ähnliches Salz lieferte. Die Verbindung hielt sich bei 40 bis 50° unverändert, wurde aber bei 70 bis 80° schwarzbraun und bei noch höherer Temperatur vollkommen zerstört. In Folge dieser Eigenschaften und da ein über Kaliumcarbonat getrocknetes Material ihm im Mittel 52.52 pCt. Platin gab, betrachtete er die Verbindung als „saures salpetrigsaures Platinoxydul", das heisst die freie Säure der Platonitrite oder Platotetranitrosylsäure $H_2\,4NO_2\,Pt$, welche 51.29 pCt. Platin erfordert.

Ich habe die fragliche Verbindung näher untersucht und theile hier die bisher gewonnenen Resultate der Untersuchung mit.

Auch wenn man bei der Zerlegung von Bariumplatonitrit mit Schwefelsäure jede Erhitzung vermeidet, so umgeht man doch schwerlich, dass dabei salpetrige Säure frei wird und die Flüssigkeit blau färbt; auch beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure dauert die Entbindung dieser Säure fort. Lässt man nämlich Luft in den Recipienten ein, so erfüllt er sich mit reichlichen rothen Dämpfen. Dass Lang diese Thatsache nicht beobachten konnte, rührt davon her, dass das von ihm benutzte Absorptionsmittel auch die sauren Dämpfe absorbirte. Da indessen die erhaltene grüne Masse noch nach salpetriger Säure roch; so wurde dieselbe, in ein wenig Wasser gelöst, von Neuem im Vacuum über Schwefelsäure und, um die sauren Dämpfe zu binden, etwas Natriumhydrat verdampft. Dabei zeigte sich bald eine Krystallisation der von Lang beobachteten chromsäurerothen Nadeln; da dieselben aber eine klebrige Masse bildeten, die nicht ohne bedeutendem Verlust an Material von der Mutterlauge befreit werden konnten, liess ich die Lösung vollkommen eintrocknen und erhielt endlich einen bräunlich grünen, blasigen, glänzenden Rückstand, welcher vielleicht mit der Substanz identisch ist, die Lang von der chromsäurerothen Verbindung bei 70 bis 80° bekam. Derselbe löst sich nämlich leicht und vollständig in Wasser zu einer gelben, stark sauren Flüssigkeit, die aus Carbonaten Kohlensäure lebhaft austreibt; bei 100° giebt die Verbindung nur Wasser, aber keinen Stickstoff ab, wie man aus den unten mitgetheilten quantitativen Bestimmungen 3) und 4) ersehen kann.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. LXXXIII, 415.

Analyse der über Schwefelsäure vollkommen getrockneten Substanz:

1) 0.841 Gr. gaben einen Glührückstand von 0.495 Gr. Platin.

2) 0.623 Gr. verloren bei 100° 0.0185 Gr. an Gewicht und gaben nach dem Glühen 0.366 Gr. Platin.

3) 0.2575 Gr. gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas' Verfahren 23 Cc. Stickstoff bei 10° und 0.748 M.

4) 0.2085 Gr. verloren bei 100° 0.0065 Gr. an Gewicht und lieferten dann ebenso 19 Cc. Stickstoff bei 12.5° und 0.7445 M.

Diese Zahlen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Platin	58.86	58.75	—	—
Stickstoff	—	—	10.43	10.58
Wasser	—	2.97	—	3.12

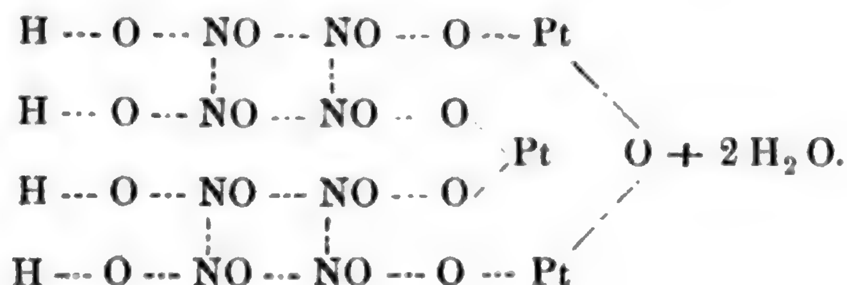
und führen zu der Formel:

$$H_4 . 8\,NO_2 . Pt_3O + 2\,H_2O,$$

welche erfordert:

H_4	4	0.39
Pt_3	594	58.35
N_8	112	11.00
O_{17}	272	26.72
$2\,H_2O$	36	3.54
	1018	100.00.

Die Platotetranitrosylsäure, welche aus Bariumplatonitrit und Schwefelsäure in der Lösung entstehen muss, ist also sehr unbeständig; sie giebt leicht $\frac{1}{3}$ ihres Stickstoffs als salpetrige Säure ab, wovon auch die blaue Farbe zeugt, welche die Lösung beinahe unvermeidlich annimmt, und geht in die angeführte neue und auch bei 100° vollkommen beständige Säure über, die merkwürdigerweise so zusammengesetzt ist, dass man dieselbe als eine Verbindung der beiden freien Säuren, welche den von mir in einem früheren Aufsatze[1]) beschriebenen Plato- und Diplatonitriten zu Grunde liegen, betrachten könnte. Da dieselbe aber mit Kaliumcarbonat gesättigt ein homogenes Kaliumsalz liefert, das unten beschrieben wird, kann sie nicht als ein Gemisch gleicher Moleküle von diesen Säuren angesehen werden, sondern muss als eine selbständige Triplatooctonitrosylsäure betrachtet werden, deren Constitution man in folgender Formel ausdrücken kann:



[1]) Diese Berichte IX, 1722.

Die Entstehung derselben aus der Platotetranitrosylsäure erhellt aus der Gleichung:

$$3\,[H_2.4\,NO_2.Pt] = H_4.8\,NO_2.Pt_3O + 2\,[H.O.NO] + N_2O_3.$$

Das Kaliumsalz wurde durch Sättigung der Säure mit Kaliumcarbonat erhalten und krystallisirt in kleinen, schiefen, länglich vierseitigen Tafeln, welche sich im warmen Wasser ziemlich leicht lösen, aber beim Erkalten der Lösung sogleich wieder auskrystallisiren. Das Salz ist perlmutterglänzend, chromgelb, luftbeständig und verliert bei 100° nur sein Wasser.

Analyse:

1) 0.5085 Gr. gepressten Salzes verloren 0.017 Gr. Wasser bei 100° und gaben nach Abtreiben mit Schwefelsäure einen Glührückstand von 0.408 Gr., woraus Wasser 0.145 Gr. Kaliumsulfat = 0.0651 Gr. Kalium löste und 0.263 Gr. Platin hinterliess.

2) 0.274 Gr. Salz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas' Verfahren 18.5 Cc. Stickstoff bei 11.5° und 0.7735 M.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel:		
	I.	II.	$K_4.8\,NO_2.Pt_3O + 2\,H_2O$		
Kaliumsulfat + Platin	80.26	—	$2K_2SO_4 + Pt_3$	942.4	80.52
Kalium	12.80	—	K_4	156.4	13.36
Platin	51.72	—	Pt_3	594.0	50.75
Stickstoff	—	8.18	N_8	112.0	9.57
Sauerstoff	—	—	O_{17}	272.0	23.24
Wasser	3.34	—	$2H_2O$ . . .	36.0	3.08
				1170.4	100.00.

Bisher habe ich nur die freie Säure und ihr Kaliumsalz untersuchen können; da ich aber nunmehr beinahe ½ Kilo Bariumplatonitrit vorräthig habe, so bin ich im Stande die Untersuchung unmittelbar weiter auszudehnen.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, 11. Mai 1877.

---

240. H. B. Heill: Ueber einige Produkte der Destillation des Holzes bei niedriger Temperatur.

(Vorläufige Mittheilung.)

Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Krämer.

Als ich im December vorigen Jahres eine in Brooklyn N. J. gelegene Holzessigfabrik besuchte, in welcher das Holz bei einer durch Thermometer sorgfältig unter 200° gehaltenen Temperatur destillirt wurde, bemerkte ich, dass bei der Rectification des Rohproduktes ein schweres, in Wasser wenig lösliches Oel mit den Wasserdämpfen überging, und durch die Liberalität des Hrn. Dr. Squibb, des Super-

intendenten der Fabrik, habe ich eine reichliche Menge desselben zur Untersuchung erhalten. Die ersten Resultate dieser Untersuchung erlaube ich mir der Gesellschaft jetzt mitzutheilen, da ein eingehendes Studium längere Zeit in Anspruch nehmen muss. Ich werde meine Studien auch auf andere bei niedriger Temperatur erhaltenen Produkte ausdehnen, um einen Vergleich mit den auf gewöhnlicher Weise erhaltenen zu ermöglichen, da ich eine Collision mit Hrn. Krämer nach einer mir freundlichst mitgetheilten Meinung nicht zu befürchten habe.

Das mir zur Untersuchung gegebene Oel war röthlich gelb und von eigenthümlichem Geruch. Mit Chlorcalcium getrocknet der Destillation unterworfen, fing es bei etwa 100° zu sieden an, das Thermometer stieg aber sogleich auf 160°, blieb zwischen 160—170° stehen, bis die Hauptmenge übergegangen war und stieg alsdann wieder rasch bis zu 200° hinauf. Nach einigemal wiederholtem Fractioniren liess sich eine etwa 60 pCt. des angewandten Oeles betragende, zwischen 160—165° siedende Fraction abscheiden, von welcher der grösste Theil bei 162° siedete. Die fast farblose, das Licht stark brechende, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit liess sich ohne Schwierigkeit als Furfurol erkennen, dessen Identität durch Ueberführen in Furfuramid, Furfurin, Brenzschleimsäure u. s. w. mit charakteristischen Eigenschaften leicht zu constatiren war.

Die von verschiedenen Seiten im hiesigen Laboratorium angefangenen Arbeiten über die Derivate des Furfurols werden nach der in diesen Berichten (X, 355) veröffentlichten Mittheilung von Baeyer natürlich nur in jener Richtung fortgesetzt, die uns noch frei steht.

Das Auftreten von Furfurol unter den Produkten der Destillation des Holzes ist nicht neu. Völkel[1]) hat es im rohen Holzessig gefunden, doch scheinbar in sehr geringer Menge. Leider bin ich noch nicht im Stande, die Quantität des bei dieser niedrigen Temperatur gebildeten Furfurols auch nur annähernd zu schätzen, sie muss jedoch ziemlich beträchtlich sein, um sich aus dem wässerigen Destillat freiwillig auszuscheiden.

Das rohe Oel nahm, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, sogleich eine hochgelbe Farbe an, trübte sich bald und liess nach längerem Stehen einen gelben Niederschlag fallen, der, in siedendem Alkohol aufgenommen, beim Erkalten in schönen Nadeln krystallisirte. Die bei der Destillation gewonnenen Fractionen zeigten dasselbe Verhalten, bei den niedrigeren Fractionen war jedoch ein Anhäufen des die gelbe Farbe gebenden Körpers zu bemerken. Ich versuchte deshalb diesen Körper durch Destillation abzuscheiden, fand aber nach langem Fractioniren eine Trennung von dem Furfurol auf diesem

[1]) Ann. Chem. Charm. 86, 66.

Wege unmöglich. Zwar enthielt zuletzt eine von 156—160° gesammelte Fraction grössere Mengen desselben, bei weiterer Destillation wurde er jedoch unter Verkohlung zersetzt. Ebensowenig ist es mir bis jetzt gelungen, ihn durch Natriumbisulfit-Lösung oder verschiedene Lösungsmittel von dem Furfurol zu trennen. Ich musste also einstweilen auf seine Abscheidung verzichten und mich mit der von ihm sich ableitenden Substanz begnügen.

Für die Reindarstellung dieses gelben Körpers habe ich es zweckmässig gefunden, das rohe Oel ohne es weiter zu trocknen durch einige Destillationen von den hoch siedenden Antheilen theilweise zu befreien. Das unter 175° aufgefangene Destillat, ungefähr 85 pCt. des angewandten Oeles betragend, wird alsdann unter Abkühlen mit Natronlauge (1 : 4) geschüttelt, nach kurzer Zeit von der Lauge getrennt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Dampfstrome destillirt. Nachdem alles Flüchtige übergegangen ist, bleibt ein rothes Oel im Kolben zurück, das beim Erkalten meistens fest wird. Behandelt man dessen Rückstand mit kaltem Alkohol, so löst sich das durch die Zersetzung des Furfurols entstandene rothe Oel unter Zurücklassen von Krystallen des gelben Körpers, die einigemal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende. Lange, orangegelbe Nadeln, die bei 162° schmelzen, bei höherer Temperatur nicht unzersetzt flüchtig, im langsamen Luftstrom leicht sublimirbar, in Kalilauge (verdünnter wie concentrirter) unlöslich; in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig purpurner, in concentrirter Salzsäure mit purpurrother, in Eisessig mit gelber Farbe löslich. In Aether und Schwefelkohlenstoff ist er ziemlich schwer löslich, sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol. Von reducirenden Mitteln wird er scheinbar nicht verändert. Nach den Eigenschaften, sowie der Art und Weise seiner Entstehung kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass diese Körper das von Scaulan[1]) entdeckte, von Apjohn und Gregory[2]) näher untersuchte Pyroxanthin ist.

Die Verbrennung mit Sauerstoff und Kupferoxyd gab auch Zahlen, die nur unwesentlich von denen abweichen, die Apjohn und Gregory erhalten haben.

Ueber die Natur dieses schönen Körpers, sowie die flüchtige Verbindung, aus er welcher erhalten wird, müssen spätere Versuche entscheiden.

Aus der von dem Furfurol getrennten Natronlauge ist es mir gelungen, ausser etwas Brenzschleimsäure nur eine kleine Menge eines noch nicht näher untersuchten Oeles abzuscheiden, das stark nach

[1]) Gmelin's Hausbuch VII, 156.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 21, 143.

geräucherten Fischen riecht, und sich leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Den höher siedenden Portionen habe ich auch bis jetzt nur wenig Aufmerksamkeit schenken können. Beim Fractioniren steigt das Thermometer bis über 275°, ohne irgendwo merklich anzuhalten. Ich hoffe bald der Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können.

Harvard College, 8. April 1877.

---

241. R. Otto: Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die von Voigt angegebene Methode der Darstellung des Benzolsulfhydrats[1]), welche bekanntlich auf der Reduction des Chloranhydrids der Benzolsulfonsäure mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure beruht, liefert, worauf ich wiederholt aufmerksam gemacht habe[2]), nur eine mässige Ausbeute.

Nicht allein, dass das Chloranhydrid wegen seiner Unlöslichkeit der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs schwer zugänglich ist und, indem es die Zinkstückchen umlagert, die Wasserstoffentwicklung beeinträchtigt, entzieht sich der bei der Destillation noch unzersetzt vorhandene Theil der Verbindung der Reduction, weil er dabei in Sulfonsäure und diese durch nascirenden Wasserstoff nicht in Sulfhydrat übergeführt wird.

Nachdem ich gemeinschaftlich mit Schiller gefunden hatte,[3]) dass sich das Chloranhydrid der Benzolsulfonsäure leicht und glatt durch Einwirkung von Zinkstaub in das Zinksalz der Sulfinsäure (benzolschwefligsaures Zink) umwandeln lässt, habe ich den Vorschlag gemacht, bei der Darstellung des Sulfhydrats von diesem Salze oder dem daraus dargestellten Natriumsalze auszugehen. Ich empfahl, das rohe Zinksalz oder die Lösung des Natriumsalzes in kleinen Antheilen in ein Gemisch von Zink und Salzsäure einzutragen, für gute Abkühlung zu sorgen, weil sonst in Folge der Einwirkung der noch nicht reducirten Sulfinsäure auf das entstandene Sulfhydrat sich Benzoldisulfid bilde[4]) und, wenn keine Absorption von Wasserstoff mehr

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 119, 142.

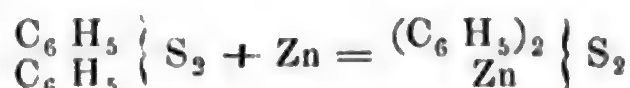
[2]) Ebend. 149, 118 und diese Ber. IX, 1587.

[3]) Diese Ber. IX, 1587.

[4]) Vergl. diese Ber. IX, 1588. R. Schiller und R. Otto: Erklärung der Entstehung des Benzol- und Paratoluolsulfhydrats bei der Reduction der Chloranhydride des Benzols resp. Toluols mittelst Zink und Schwefelsäure u. s. w.

stattfände, aus der sauren Flüssigkeit, um Bildung von nicht flüchtiger Zinkverbindung zu vermeiden, das Sulfhydrat mit den Wasserdämpfen abzudestilliren. Ich gab an, auf diese Weise eine der angewandten Menge von Sulfinsäure fast entsprechende Menge von Sulfhydrat erhalten zu haben und empfahl die Methode auch zur Darstellung des Paratoluolsulfhydrats.

Neuere, gemeinschaftlich mit H. Meyer und A. Meier angestellte Versuche haben nun gezeigt, dass nicht immer, auch wenn man sich genau an die gegebene Vorschrift hält, eine befriedigende Ausbeute an Sulfhydrat erhalten wird und uns schliesslich gelehrt, wie man operiren muss, um zu einer solchen zu gelangen. Nach diesen Versuchen, die ich an einem anderen Orte ausführlich besprechen werde, entsteht das Sulfhydrat doch nicht in Folge einer so einfachen Reaction, wie ich auf Grund der früheren mit Schiller gesammelten Erfahrungen glaubte annehmen zu dürfen, d. h. es bildet sich auch bei Vermeidung von Temperaturerhöhung keineswegs direct aus der Sulfinsäure durch Reduction, vielmehr geht der Bildung des Sulfhydrats stets die einer namhaften Menge von Disulfid voraus, welches durch Einwirkung der Sulfinsäure und des Sulfhydrats auf einander entsteht (s. o.). Es scheint so, als ob das sich bildende Sulfhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine grosse Neigung besitzt, mit der Sulfinsäure unter Abspaltung von Wasser sich zu Disulfid umzusetzen. Findet nun das bei der Reaction entstandene Disulfid in neutraler Flüssigkeit Zink in fein vertheiltem Zustande vor, so wird es, wenn man gelinde erwärmt, binnen kurzer Zeit und vollständig nach der Gleichung:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S_2 + Zn = \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ Zn \end{matrix}\right\} S_2$$

in die Zinkverbindung des Sulfhydrats übergeführt, welche sich durch Destillation mit Salzsäure unter Abspaltung von Sulfhydrat zerlegt.

Hiernach ergeben sich die erforderlichen Versuchsbedingungen von selbst. Man trägt zur Darstellung von Benzolsulfhydrat das rohe sulfinsaure Zink nach und nach unter Abkühlung in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes Gemisch aus Zink und Salzsäure ein und lässt, indem man eventuell von Zeit zu Zeit von neuem Säure und Metall hinzufügt, so lange einwirken, bis alle Sulfinsäure in Sulfhydrat und Disulfid umgewandelt ist. Eine herausgenommene klare Probe der Flüssigkeit wird dann blaues Lakmuspapier dauernd röthen und mit einem Stückchen Zink versetzt nicht mehr Sulfhydrat (durch den Geruch oder einen Bleipapierstreifen zu erkennen) geben. Wird nicht abgekühlt, so erleidet man dadurch Verlust, dass ein Theil der Benzolsulfinsäure nach Gleichung:

$$3\,C_6H_6SO_2 = C_{12}H_{10}S_2O_2 + C_6H_6SO_3 + H_2O$$

in Benzoldisulfoxyd und nicht reducirbare Benzolsulfonsäure gespalten

wird [1]). Hierauf fügt man zu der zweckmässig nur noch wenig freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit Zinkstaub im Ueberschuss, erwärmt, um die Bildung der Zinkverbindung des Sulfhydrats zu befördern, säuert dann wieder mit Salzsäure an und destillirt schliesslich das Sulfhydrat mit den Wasserdämpfen ab. Die Ausbeute lässt, wenn man sich genau an die angegebenen Bedingungen hält, nichts zu wünschen übrig; dass man bei Anwendung eines an überschüssigem Zinkstaub sehr reichen sulfinsauren Salzes und bei zweckmässiger Leitung der Operation, nicht nöthig hat, der Flüssigkeit nach der Bildung des Disulfids noch Zinkstaub hinzuzufügen, braucht kaum gesagt zu werden.

Wenn ich früher, ehe mir der Verlauf der Reaction in allen Phasen bekannt war, zu guten Resultaten gelangt bin, so erklärt sich dieses dadurch, dass ich meistens ein viel überschüssigen Zinkstaub enthaltendes sulfinsaures Salz angewandt und dann zufällig die sonst noch erforderlichen Bedingungen inne gehalten habe.

Voraussichtlich wird die neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat (mittelst Zinkstaub) von allgemeiner Anwendbarkeit sein und auch gestatten, halogensubstituirte Disulfide, die durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff nicht ohne gleichzeitige Substitution der Halogene durch H reducirbar sind, in die entsprechenden Sulfhydrate umzuwandeln.

Hierüber, sowie über die Anwendbarkeit der Methode zur Darstellung des Paratoluolsulfhydrats behalte ich mir besondere Mittheilungen vor.

Ich erwähne endlich, dass bei Einwirkung von compaktem (granulirtem) Zink nur Spuren von Benzoldisulfid in die Zinkverbindung des Sulfhydrats übergeführt werden.

242. C. Pauly: Ueber Bildung von Sulfinsäuren der Klasse der Fettkörper aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Verlesen in der Sitzung von Herrn C. Scheibler.)

Nachdem Schiller und Otto gefunden hatten,[2]) dass sich die Chloranhydride aromatischer Sulfonsäuren (der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure) durch Einwirkung von Zinkstaub glatt in die Zinksalze der Sulfinsäuren überführen lassen, war es nicht ohne Inter-

[1]) Benzolsulfinsäure wird durch Kochen mit Wasser leicht im Sinne der obigen Gleichung zerlegt. Vergl. diese Berichte IX, 1639. C. Pauly u. R. Otto: Neue Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds.

[2]) Diese Berichte IX, 1584.

esse, festzustellen, ob sich die Methode auch für die Darstellung von Sulfinsäuren aus der Klasse der Fettkörper verwerthen lässt. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Otto habe ich deshalb das Verhalten der Chloranhydride der Aethylsulfonsäure und Isobutylsulfonsäure gegen Zinkstaub untersucht und dabei gefunden, dass dieselben ebenso leicht und glatt, wie die Chloranhydride der aromatischen Sulfonsäuren in die Zinksalze der entsprechenden Sulfinsäuren umgewandelt werden.

I. Aethylsulfinsäure $C_2H_6SO_2$.

Unter Beobachtung der von Schiller und Otto [1]) angegebenen Vorsichtsmassregeln liess ich Aethylsulfonchlorür und Zinkstaub unter Wasser auf einander reagiren, nahm das entstandene sulfinsaure Zink in Wasser auf, und reinigte das beim Eindunsten der Lösung sich ausscheidende Salz durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Es besass die Zusammensetzung und Eigenschaften des von Wischin durch Einwirkung von SO_2 auf $(C_2H_5)_2Zn$ dargestellten und beschriebenen äthylsulfinsauren Zinks.[2])

	Berechnet für $(C_2H_5SO_2)_2Zn + H_2O$	Gefunden in dem im Exsiccator getrockneten Salze
Zn	24.2	24.2
S	23.8	23.5.

Zur weiteren Identificirung wurden aus diesem Salze das Barium- und Natriumsalz dargestellt und mit Resultaten, die zu äthylsulfinsauren Salzen stimmten, analysirt. Beide Salze liessen sich nur schwierig krystallisirt erhalten, das Natriumsalz war zerfliesslich.

II. Isobutylsulfinsäure $C_4H_{10}SO_2$.

Das bislang unbekannte Isobutylsulfonchlorür wurde durch Einwirkung von PCl_5 auf isobutylsulfonsaures Kalium, die Sulfonsäure durch Oxydation das Mercaptans mit Salpetersäure (p. s. 1.3) dargestellt. Das Isobutylsulfonchlorür ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Liquidum, schwerer als Wasser, in der Kälte davon nicht zersetzt werdend, bei Anwendung kleiner Mengen zwischen 189 und 191° (unc.) unzersetzt destillirbar, dessen Dämpfe durchdringend riechen und die Schleimhäute heftig reizen; die destillirte Verbindung enthielt 22.8 pCt. Cl. Die Formel $C_4H_9SO_2Cl$ verlangt 22.7 pCt. Cl.

Zur Ueberführung in sulfinsaures Zink wurde sie unter Wasser mit Zinkstaub behandelt, wie das Aethylsulfonchlorid, das entstandene sulfinsaure Salz der breiigen Reactionsmasse durch siedendes Wasser entzogen und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Das isobutylsulfinsaure Zink bildet weisse, perlmutterglän-

[1]) A. a. O.

[2]) Ann. Chem. Pharm., 139, 364.

zende, ziemlich grosse Blättchen, die in kaltem Wasser und Weingeist wenig, reichlich in heissem Wasser und Weingeist löslich sind. Das aus Weingeist erhaltene Salz ist wasserfrei, aus Wasser scheint es sich mit Krystallwasser abzuscheiden. Die Bestimmung desselben liess sich nicht ausführen, weil das Salz schon weiter unter 100° unter Zersetzung schmilzt, wie das äthylsulfinsaure Zink.[1])

	Die Formel $(C_4H_9SO_2)_2Zn$ verlangt	Gefunden in dem aus Weingeist erhaltenen Salze	
Zn	21.2	21.5	21.1
S	20.8	20.9	—

Das aus dem Zinksalze mittelst Natriumcarbonat dargestellte Natriumsalz krystallisirt schwierig in dünnen in Wasser, wie in Weingeist leicht löslichen, hygrosiopischen Blättchen. Die aus der Lösung dieses Salzes durch Zusatz von Schwefelsäure, Schütteln mit Aether u. s. w. isolirte Isobutylsulfinsäure bildet einen schwach gelblichen stark sauer reagirenden, Lakmuspapier bleichenden und in Wasser leicht löslichen Syrup, da auch bei längerem Verweilen im Exsikkator keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das aus der freien Säure dargestellte Bariumsalz war, wie das Natriumsalz in Wasser und auch in Weingeist leicht löslich und krystallisirte schwierig. Nascirender Wasserstoff verwandelt die Isobutylsulfinsäure leicht in Mercaptan.

243. H. Beckurts: Zur Kenntniss der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol wurde zuerst von W. Jaworsky[2]) untersucht, welcher als Reactionsprodukt eine Toluolsulfonsäure erhielt. Demnächst wurde diese Untersuchung von A. Engelhardt und P. Latschinoff[3]) wieder aufgenommen; dieselben constatirten die Bildung zweier isomeren Toluolsulfonsäuren bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol. Nach einer später von A. Wolkow[4]) angestellten Untersuchung sollten diese beiden von den letztgenannten Chemikern als α- resp. β-Säure bezeichneten Säuren der Para- und Meta-Reihe angehören. Schliesslich wiesen Fittig und Ramsay[5]) nach, dass die von A. Wolkow als Meta-Säure bezeichnete Säure unzweifelhaft die Toluolorthosulfonsäure sei.

[1]) Vergl. Wischin a. a. O.
[2]) Zeitschrift für Chemie I, 272.
[3]) Zeitschrift für Chemie V, 616.
[4]) Zeitschrift für Chemie VI, 321.
[5]) Ann Chem. Pharm. 168, 242.

Aus verschiedenen Gründen nahm ich das Studium der Toluolsulfonsäuren wieder auf, und zwar richtete sich mein Augenmerk speciell auf die Orthoverbindung. Da nach den vorliegenden Angaben bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol diese Säure nur in sehr spärlicher Menge entsteht, so suchte ich zunächst die Bedingungen festzustellen, unter welchen eine grössere Ausbeute erzielt wird.

A. Wolkow mischte gleiche Volumina rauchender Schwefelsäure und Toluol in der Wärme und erhielt so etwa den zwölften Theil der gebildeten Sulfonsäuren an Toluolorthosulfonsäure. Chrusshoff[1]) giebt an, dass beim langsamen Mischen von siedendem Toluol mit concentrirter Schwefelsäure nur Toluolparasulfonsäure entstehe. Von dieser Angabe geleitet, glaubte ich bei möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung eine recht grosse Ausbeute an Toluolorthosulfonsäure erhalten zu müssen. Zur Prüfung dieser Annahme stellte ich die folgenden Versuche an.

Schwefelsäureanhydrid wurde in durch Eis abgekühltes Toluol geleitet, und nach Auflösung des Toluols das Reactionsprodukt [2]) in bekannter Weise in Kaliumsalze übergeführt. Ebenso wurde in rauchende Schwefelsäure so viel Toluol in kleinen Mengen unter fortwährender Abkühlung eingetragen, als sich auflösen wollte und aus der entstandenen Lösung wiederum die Kaliumsalze dargestellt. Beide Salze gaben mit PCl_5 neben dem festen bei 69^0 schmelzenden Chloranhydrid der Toluolparasulfonsäure nur eine äusserst geringe Menge des flüssigen Chlorids.

Als aber Toluol in gewöhnlicher Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade oder in rauchender Schwefelsäure gelöst wurde, resultirten Kaliumsalze, welche mit PCl_5 eine Ausbeute an flüssigem Chloranhydrid lieferten, die der von A. Wolkow erhaltenen ungefähr gleich kam. Das zunächst mechanisch von dem festen getrennte flüssige Chlorid wurde durch wiederholte anhaltende Abkühlung auf -15^0 von dem darin noch gelösten festen Chlorid befreit und sodann durch wässriges Ammoniak in Amid verwandelt. Durch fraktionirte Krystallisation aus Weingeist gelang es verhältnissmässig leicht, dieses Amid in zwei Amide zu zerlegen, von denen das eine, in Weingeist weniger lösliche, bei $153-154^0$, das andere, in Weingeist sehr leicht lösliche, bei 104^0 schmolz.

Bei 137^0 schmelzendes Amid liess sich nicht isoliren; es konnte also in dem angewandten Chlorid kein der Toluolparasulfonsäure entsprechendes Chlorid mehr enthalten gewesen sein.

Nach diesen Beobachtungen musste sich mir die Ansicht aufdrängen, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol,

[1]) Diese Berichte VII, 1167.

[2]) Beim Eingiessen desselben in Wasser schied sich eine sehr geringe Menge Sulfotoluid aus.

entgegen der bisherigen Annahme nicht zwei, sondern drei isomere Toluolsulfonsäuren entstehen, was durch die weitere Untersuchung der beiden Amide bestätigt wurde. Das bei 153° schmelzende Amid werde ich als Orthoverbindung, das bei 104° schmelzende als Metaverbindung bezeichnen. Das rohe, flüssige Chlorid enthielt beiläufig 80 pCt., welche die erste dieser Verbindungen, 20 pCt., die die zweite lieferten.

Toluolorthosulfamid.

Krystallisirt aus Weingeist in harten, schweren Oktaëdern, aus Wasser in zarten Prismen und ist in Wasser schwer, leichter in Weingeist löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 153—154°. Dieselben Eigenschaften vindicirte A. Wolkow dem Amid der Toluolmetasulfonsäure zu. Durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° wurde das Amid in das Ammoniumsalz der entsprechenden Säure umgewandelt und aus diesem vermittelst Aetzbaryt das Bariumsalz dargestellt.

Toluolorthosulfonsaures Barium $(C_7H_7SO_2)_2Ba + H_2O$.

Weisse, glänzende, in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger lösliche Blättchen.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	3.6 pCt.	3.8 pCt.
Ba	28.6 pCt.	28.8 pCt.

Toluolorthosulfonsaures Kalium. Sehr leicht lösliche Tafeln. Das aus diesem mittelst PCl_5 dargestellte Chlorid bildete ein gelbes Oel, das selbst in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure noch nicht erstarrte und durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak ausschliesslich das bei 153—154° schmelzende Amid gab.

Toluolmetasulfamid.

Krystallisirt aus Weingeist und Wasser in feinen glänzenden, äusserst leichten Nadeln und Blättchen, die sehr reichlich in Weingeist, reichlich in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich sind. In reinem Zustande schmilzt es bei 104—105°; äusserst geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt aber unter 100° herab.

Toluolmetasulfonsaures Barium $(C_7H_7SO_3)_2Ba + H_2O$.

Wie die entsprechende Orthoverbindung dargestellt[1]). Es scheidet sich aus verdünntem Weingeist, wie aus Wasser als weisses, selbst

[1]) Ich erwähne, dass aus beiden Amiden, beim Erhitzen mit Salzsäure, eine kleine Menge Toluol regenerirt wurde. (Vgl. diese Berichte X, 816; Limpricht: Ueber Ersetzung von SO_3H durch H.)

unter dem Mikroskop unkrystallinisch erscheinendes Pulver ab und löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	3.6 pCt.	4.0 pCt.
Ba	28.6 pCt.	28.7 pCt.

Das aus dem leicht löslichen Kaliumsalze mittelst PCl_5 dargestellte Chlorid, war ein gelbes, in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure nicht erstarrendes Oel, welches durch wässriges Ammoniak ausschliesslich in das in weissen Nadeln und Blättchen krystallisirende, bei 104° schmelzende Amid übergeführt wurde.

Die von mir als Orthoverbindung bezeichnete Säure ist identisch mit der Säure, die Hübner und Post [1]) aus β-Parabromtoluolsulfonsäure und Jenssen [2]) aus der Paraamidotoluolorthosulfonsäure dargestellt haben. Die Eigenschaften, die die genannten Chemiker für das Chlorid, Amid und Bariumsalz dieser Säure angeben, stimmen mit denen der von mir auf die Orthosäure bezogenen Verbindungen völlig überein.

Die von mir als Metasäure bezeichnete Verbindung ist identisch mit der Toluolsulfonsäure, die Müller [3]) aus der Orthobromtoluolsulfonsäure, Pagel [4]) aus der Orthotoluidinsulfonsäure und v. Pechmann [5]) aus der Paraamidotoluolmetasulfonsäure erhalten haben. Die Eigenschaften, die die genannten Chemiker für das Chlorid und Amid dieser Toluolsulfonsäure angeben, stimmen vollkommen resp. nahezu mit den von mir für die entsprechenden Metaverbindungen gefundenen Eigenschaften überein [6]).

Da nun nach den Untersuchungen von Hübner, Post und Jenssen fest steht, dass die von ihnen dargestellte Toluolsulfonsäure der Orthoreihe angehört, und dass die von Müller, Pagel und v. Pechmann gewonnene Säure nur die Metaverbindung sein kann, so habe ich, bei der Uebereinstimmung der Eigenschaften der von mir dargestellten Verbindungen mit denen der von den namhaft gemachten Forschern beschriebenen, mich für berechtigt gehalten, das bei 153—154° schmelzende Amid für die Orthoverbindung, das bei 104° schmelzende Amid für die Metaverbindung anzusprechen.

Ich behalte mir eine Untersuchung der Ortho- und Metasulfotoluolsäure vor, soweit diese bei der geringeren Ausbeute an flüssi-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 169, 7.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 172, 237.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 169, 47.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 176, 291.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 173, 202.
[6]) Nach Hübner und Post schmilzt das Amid bei 90—91°, nach Pagel bei 104°, nach Pechmann bei 100°. Das Chlorid wird von allen als ein Oel, das bei —10° noch nicht erstarrt, beschrieben.

gem Chlorid möglich sein wird und erwähne, dass ich bereits mit der Untersuchung der diesen Säuren entsprechenden Sulfinsäuren beschäftigt bin.

---

244. Carl von Than[1]): Die Verbrennungswärme des Knallgases in geschlossenen Gefässen.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Im Auftrage der ungarischen Akademie der Wissenschaften habe ich schon vor längerer Zeit eine Arbeit unternommen, deren nächste Aufgabe war, ein Verfahren ausfindig zu machen, um die so vortreffliche, calorimetrische Methode von R. Bunsen für chemische Zwecke zu verwerthen. Zu diesem Studium habe ich zunächst die Bestimmung der Verbrennungswärme des Knallgases in geschlossenen Gefässen gewählt. Obwohl die Arbeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist, so sind doch die bisher gewonnenen Resultate, wie ich glaube, von hinlänglichem Interesse, um das Wesentlichste derselben zu veröffentlichen.

Das von mir befolgte Verfahren bestand darin, dass man in einem kleinen Glasgefäss eine gemessene Menge Knallgas in der Eprouvette des Bunsen'schen Eiscalorimeters verbrannt, und die auf diese Art erzeugte Wärmemenge gemessen hat.

Damit das Bunsen'sche Calorimeter von der Wärme der Umgebung geschützt werde, war es in einem sehr gut isolirenden, grossen, mit reinem Schnee oder mit künstlichem Eise gefüllten Eisschrank so aufgestellt, dass es mit gar keinem guten Leiter in Berührung war. Das Calorimeter selbst war so construirt, dass die Capillarröhre mit dem Calorimeter selbst aus einem Stücke bestand, daher gar kein Stopfen, Schliff oder Hahn eingeschaltet war. Das Quecksilber sowohl als das Wasser waren im Vacuum im Calorimeter selbst ausgekocht. Das aus dem Eisschrank herausragende Ende der Capillarröhre war an eine Quecksilberpumpe angeschmolzen, an welcher man den im Inneren des Calorimeters herrschenden Druck bis auf ein ½ Mm. bestimmen konnte. Die Erzeugung des Eiscylinders im Calorimeter geschah ebenfalls im Vacuum, so dass im Inneren des Calorimeters nicht die geringste Menge Luft vorhanden sein konnte. Bei einzelnen Versuchen wurde, durch eine geringe Vermehrung oder Verminderung des Druckes, das von fremden Einflüssen herrührende Schmelzen oder Gefrieren des Eises im Calorimeter in solcher Weise ins Gleichgewicht gebracht, dass der Quecksilberfaden mehrere Stunden lang unverändert

---

[1]) Auszug aus den Sitzungsberichten der ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 8. Mai 1877 in Budapest.

an derselben Stelle blieb. Die Ablesungen an der mit grosser Sorgfalt ebenfalls im Vacuum calibrirten Capillarröhre wurden mit dem Mikrometer eines vergrössernden Fernrohrs ausgeführt, so dass man noch 0.01 Mm. schätzen konnte. Eine Gramm-Wärmeeinheit betrug am Capillarrohr durchschnittlich 8 — 9 Mm. Das zu den Versuchen verwendete Knallgas war durch Electrolyse von zehnprocentiger, reiner Schwefelsäure erzeugt und wurde durch wasserfreie Phosphorsäure vollständig getrocknet. Das Gefäss, in welchem die Verbrennung geschieht, nenne ich Wärme-Eudiometer. Dies bestand aus einem Glasrohr, welches an beiden Enden mit Geissler'schen Capillarenhähnen verschlossen war. Am oberen Ende waren ausserdem zwei feine Platindräthe zum Durchschlagen des elektrischen Funkens eingeschmolzen. Das Volum wurde durch Calibrirung mit Quecksilber möglichst genau ermittelt. Beim Füllen war das Wärmeeudiometer durch feine Schliffe am oberen Ende mit dem Knallgasapparate, am unteren Ende mit einem kleinen Schwefelsäure-Manometer in Verbindung. Nachdem man das Knallgas 2 — 4 Stunden lang durchgeleitet, wurde der obere Hahn geschlossen und das Ganze in einem nördlich gelegenen Zimmer die Nacht hindurch stehen gelassen. Früh vor Sonnenaufgang wurde die Temperatur mit genau corrigirten Normalthermometern von Geissler, der Druck mit einem Perreaul-schen Kathetometer bis auf $\frac{1}{50}$ Mm. abgelesen. Hierauf wurde auch der untere Hahn mit einem 0.5 M. langen, hölzernen Schlüssel geschlossen. Während der Ablesung waren die Apparate durch zwei hintereinanderaufgestellte Glasplatten vor der strahlenden Wärme des Beobachters geschützt.

Nun wurde das Wärmeeudiometer nach vorhergehender Abkühlung in das Calorimeter gebracht und hier so lange stehen gelassen, bis der Quecksilberfaden constant geworden. Nachdem durch eine passende Leitung aus sehr feinen, isolirten Platindrähten das Knallgas durch einen elektrischen Funken angezündet war, wurde jede halbe Stunde der Quecksilberfaden so lange beobachtet, bis derselbe in das oben bezeichnete Gleichgewicht gekommen war und so die Anzahl der Calorien bestimmt. Die Fehler der Ablesung betrugen hierbei höchstens 0.0001 des ganzen Werthes. Das Wärmeeudiometer wurde jetzt aus dem Calorimeter herausgenommen und der eine Hahn unter frisch ausgekochtem Quecksilber geöffnet, wobei immer eine etwa 0.3 — 0.6 pCt. betragende Menge des ursprünglichen Gases zurückblieb. Dies war reines Knallgas, welches in den Capillaren der Hähne sich der Verbrennung entzog. Die Menge des zurückgebliebenen Gases wurde genau in der obenerwähnten Weise gemessen. Bei einigen Versuchen wurden die Gase in einem eigens zu diesem Zwecke construirten Eudiometer gemessen, welches zugleich eine Vacuumpumpe war.

Das Detail der sehr wesentlichen Vorsichtsmassregeln, sowie der Apparate und der weitläufigen Reductionen und sonstigen Berechnungen werde ich in meiner ausführlichen Abhandlung mittheilen, hier beschränke ich mich nur auf die wesentlichsten Resultate dieser Beobachtungen.

Es wurden sieben Versuche nach den angeführten Methoden ausgeführt, von denen die zwei ersten eine so grosse Präcision nicht beanspruchen können wie die übrigen. Denn obwohl die Resultate derselben von den übrigen wesentlich nicht abweichen, können sie deshalb nicht als so genaue betrachtet werden, weil bei der Messung der Gase die Quecksilbersäulen und das Barometer mit einem nicht hinlänglich genauem Kathetometer beobachtet worden sind, hauptsächlich aber deshalb nicht, weil das zurückgebliebene Gas über ausgekochtem Wasser bestimmt worden, daher dasselbe weniger sicher bekannt war.

Bei den bisherigen Bestimmungen der Verbrennungswärme des Knallgases wurde die exacte Definition derselben nicht gehörig berücksichtigt, dem entsprechend hat man bei den bezüglichen Versuchen die physikalischen Bedingungen (Volumen, Temperatur und Druck) des Anfangs- und Endzustandes, d. i. die Disgregation, entweder unbeachtet gelassen, oder doch nicht mit der erforderlichen Schärfe bestimmt, obwohl aus den betreffenden Sätzen der Mechanik unmittelbar hervorgeht, dass der Anfangs- und Endzustand den Werth der Verbrennungswärme wesentlich beeinflussen. Um dies zu umgehen, verstehe man im Folgenden unter Verbrennungswärme oder allgemeiner unter totaler Energiedifferenz des Knallgases immer jene Menge wirklicher Energie, welche nach aussen abgegeben wird, wenn das Knallgas von 0^0 und 0.76 Druck in einem geschlossenen Gefässe vollständig in flüssiges Wasser von 0^0 verwandelt wird.

Bei der oben beschriebenen Messung des Knallgases waren in Folge der Veränderungen des Luftdruckes geringe Differenzen in der Disgregation des Knallgases vor dem Verbrennen bei den einzelnen Versuchen nicht zu vermeiden. Damit die Resultate der einzelnen Beobachtungen der obigen Begriffsbestimmung entsprechen und mit einander vergleichbar seien, wurde zu den unmittelbar am Calorimeter beobachteten Wärmemengen jene geringe Energiemenge d ebenfalls in Wärmeeinheiten hinzugefügt, welche der Differenz der Disgregation des Anfangszustandes von der des definirten Anfangszustandes entspricht. Der Werth von d wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$d = \frac{c_{pt} - c_{vt}}{\alpha} \, s \, (V - V_o)$$

wo c_{pt} und c_{vt} die mittlere specifische Wärme des Knallgases bei constantem Druck beziehungsweise constanten Volumen, α den Ausdehnungscoëfficienten, s das Gewicht der Volumeneinheit des Knall-

gases, V das Volumen des Wärmeeudiometers bei 0°, V_n das Normal-Volumen des verwendeten Knallgases bedeuten.

Eine ähnliche Correction war nöthig wegen der latenten Wärme des nach der Verbrennung nicht condensirten Wasserdampfes l, welche ebenfalls in Wärmeeinheiten nach folgender Formel berechnet wurde:

$$l = \frac{V_p}{p_0} s_1 \vartheta$$

worin V das Volumen des Wärmeeudiometers, p die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes bei 0°, s_1 das Gewicht der Volumeinheit, ϑ die Verdampfungswärme desselben und p_0 den Druck einer Atmosphäre ausdrücken.

Bezeichnet man das normale Volumen des verbrannten Knallgases mit V_n, die unmittelbar beobachteten Grammcalorien mit c_1 und die totale Energiedifferenz der Volumeneinheit des Knallgases ebenfalls in Grammcalorien mit e_v, so hat man

$$e_v = \frac{c_1 + d + l}{V_n}$$

wobei zu bemerken ist, dass der Betrag der Correctionen $d + l$ im Vergleiche zu den direct beobachteten Calorien c_1 bei keinem der Versuche 0.5 pCt. der letzteren Grösse betragen hat.

Die so erhaltenen Resultate sind die folgenden:

No. des Versuchs:	e_v:
1	2.026126
2	2.023689
3	2.022684
4	2.031761
5	2.036845
6	2.023322
7	2.031638.

Der Mittelwerth aus den fünf letzten Beobachtungen ist:

$$e_v = 2.02930.$$

Aus diesem folgt dann, dass der wahrscheinliche Fehler des Resultates = 0.0018 ist, dieser Fehler daher 0.001 des ganzen Werthes nicht erreicht. Nach diesem Resultate erzeugt 1 Cc. Knallgas von 0° und 0.76 Druck bei der Verbrennung in geschlossenem Gefässe zu flüssigem Wasser 2.0293 Grammwärmeeinheiten.

Bisher hat nur Th. Andrews[1]) unter ähnlichen Bedingungen die Verbrennungswärme des Knallgases bestimmt. Berechnet man aus seinen Versuchsangaben den Werth von e_v nach den obigen Grundsätzen so ergiebt sich 2.02858. Dieser Werth ist nur um 0.03 pCt.

---

[1]) Philos. Magazin Ser. III, T. XXXII, 321. Im Jahre 1848 erschienen in Poggend. Annalen Bd. LXXV, 27.

kleiner als der obige. Während diese Uebereinstimmung einerseits die Genauigkeit der Resultate von Andrews beweist, erhöht sie die Sicherheit der von mir gewonnenen Zahl, da beide nach gänzlich verschiedenen Methoden gewonnen sind.

Nimmt man zur Grundlage die Atomgewichte des Wasserstoffs (1) und Sauerstoffs (15.96) nach Stass, und die von Regnault bestimmten specifischen Gewichte dieser Gase, so berechnet sich die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffs aus obigen Daten:

$$e_{r,h} = 33.982 \text{ Than,}$$
$$e_{r,h} = 33.970 \text{ Andrews.}$$

Wenn daher ein Gramm Wasserstoffgas von 0° und 0.76 Druck mit der nöthigen Menge Sauerstoff in geschlossenem Gefäss vollständig zu flüssigem Wasser von 0° verbrennt, werden 33.982 Grammwärmeeinheiten erzeugt.

Diese Zahlen sind mit den bisher meistens gebrauchten Verbrennungswärmen des Wasserstoffs nicht direct zu vergleichen, da diese sich auf die Verbrennung in offenen Gefässen bei gewöhnlichem Luftdruck beziehen. Ausserdem haben die Gase vor der Verbrennung höhere oft nicht genau bestimmte Temperaturen gehabt. Meistens war auch bei diesen Versuchen der Druck der Gase vor der Verbrennung nicht genau bestimmt und daher ist die Disgregation des Anfangszustandes aus diesen Beobachtungen nicht zu berechnen.

Obgleich ich den Beobachtungen alle mögliche Sorgfalt zugewendet habe, so sind doch kleine Fehler bei dem Messen der Gase nicht zu umgehen. Um den Einfluss dieser Fehler sowie der unbedeutenden Correctionen beurtheilen zu können, habe ich einen Controllversuch nach einer neuen Methode ausgeführt, die von allen den erwähnten Einflüssen vollständig unabhängig ist. Das Wesen der Methode bestand in Folgendem. Ich construirte ein Wärmeeudiometer, dessen Capillarhahn so eingerichtet war, dass derselbe innerhalb des Bunsen'schen Eiscalorimeters geöffnet oder geschlossen werden konnte. Das Wärmeeudiometer war durch einen genauen Schliff mit einer Capillarröhre verbunden, die aus dem Calorimeter und dem Eisschrank hinausragte. Am äusseren Ende dieses Capillarrohres war ein von Geissler herrührender Zweiweghahn angeschmolzen. Der eine Gang des Hahnes führte zum elektrolytischen Knallgasapparate, während der andere Gang mit einer zugleich als Manometer benutzten Quecksilberpumpe in Verbindung war. Nachdem das Wärmeeudiometer luftleer gepumpt und mit Knallgas gefüllt worden war, regulirte man den Druck des letzteren so, dass derselbe genau 0.76 Cm. betrug. Jetzt wurde der Capillarhahn des Wärmeeudiometers geschlossen, das Knallgas angezündet, und die Calorien beobachtet. In das luftleergewordene Wärmeeudiometer hat man nun neuerdings Knallgas einströmen lassen, und dasselbe nach Regulirung des Druckes wieder

verbrannt. Diese Operationen wurden so lange wiederholt, bis eine entsprechende Wassermenge sich im Wärmeeudiometer angesammelt hatte, um genau gewogen werden zu können.

Wie man sieht war nach dieser Methode der Anfangszustand des Knallgases immer der normale, während die Bestimmung der verbrannten Menge einfach auf Wägung des gebildeten Wassers reducirt war, daher die Ermittelung des fraglichen Werthes von den Beobachtungen der Temperatur des Druckes und des Volumens völlig unabhängig war. Ich konnte nach dieser Methode nur eine Beobachtung ausführen, da das Capillarrohr des mehrere Monate fortwährend benutzten Calorimeters durch Zufall gebrochen ist. Nach diesem Versuch ist die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffs = 34.0409, es beträgt also der Unterschied von dem oben gefundenen Werthe nur 0.14 pCt. Diese Uebereinstimmung kann jedenfalls als eine günstige Controlle für den oben gefundenen Werth angesehen werden. Da die Menge des gebildeten Wassers bei diesem Versuche noch etwas zu gering war, betrachte ich die letzte nur aus einer Beobachtung abgeleitete Zahl nicht als definitiv. Die bei der Ausführung dieses Versuches gewonnenen Erfahrungen haben mich jedoch von den besonderen Vorzügen dieser Methode überzeugt. Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, die fragliche Zahl nach diesem Verfahren in einer Weise zu bestimmen, welche in Beziehung auf Genauigkeit mit irgend einem in der Chemie bisher benutzten Zahlenwerthe den Vergleich bestehen kann.

Meine Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange. Indem ich mir vorbehalte, nach der zuletzt beschriebenen Methode, die Energiedifferenzen der wichtigsten Gase zu bestimmen, hoffe ich über das Resultat bald berichten zu können.

---

245. Otto Fischer: Ueber die Phtaleïne von tertiären aromatischen Basen.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Mai.)

In der ersten Mittheilung über die Bildung der Phtaleïne von tertiären aromatischen Basen wurde bereits mitgetheilt, dass sich das Phtaleïn des Dimethylanilins gegen reducirende Agentien wie das Phtaleïn des Phenols verhalte. Ich habe jetzt diese reducirte Basis etwas genauer studirt.

Phtalin des Dimethylanilins.

Man erhält das Phtalin in der bereits beschriebenen Weise durch Reduction des Phtaleïns mit Zinkstaub und Eisessig. Die Basis wird

gereinigt durch Umkrystallisiren aus Holzgeist, aus welchem Lösungsmittel sie sich in Form von krystallinischen Körnern abscheidet, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die gut zur Formel $C_{24}H_{26}N_2O_2$ stimmen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	77.3	77.0
H	6.8	6.9
N	7.4	7.5.

Pikrat des Phtalins. Versetzt man die ätherische Lösung der reducirten Basis mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der die Zusammensetzung $C_{30}H_{29}N_5O_9 = C_{24}H_{26}N_2O_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$ besitzt.

	Gefunden.	Berechnet.
C	59.4	59.7
H	4.9	4.8.

Der reducirten Basis, die ein fast farbloses Platindoppelsalz (gefunden 25 pCt. Pt, berechnet 24.9 pCt.) bildet, kommt daher analog dem Phtalin des Phenols die Constitution

$$C_6H_4\begin{matrix}CH(OH) - C_6H_4N(CH_3)_2\\ CO - C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} \text{ zu.}$$

Es gelang mir nicht vermittelst Schwefelsäure die interessante Umwandlung in Phtalidinkörper zu bewerkstelligen, welche bekanntlich beim Phenolphtaleïn zu einer neuen Klasse interessanter Verbindungen geführt hat (Baeyer, diese Ber. IX, 1230).

Die übrigen Salze des Phtalins wurden nicht analysirt, weil sie sich an der Luft wieder grün färbten.

Verhalten des Phtaleïns des Dimethylanilins gegen schmelzendes Kali.

Gegen Kali ist das Phtaleïn sehr beständig. Man kann es längere Zeit bei 200° damit behandeln, ohne dass es wesentlich angegriffen wird. Zur Zersetzung ist eine höhere Temperatur erforderlich. Es wurde daher circa ½ Stunde über freier Flamme mit dem 5fachen Gewicht Kali geschmolzen. Die Zersetzung war nach dieser Zeit eine vollständige. Es tritt bei dieser Operation der intensive Geruch des Dimethylanilins auf und die gebildete Säure erwies sich als Phtalsäure. Ausser geringen Mengen von Schmieren konnte kein weiteres Zersetzungsprodukt constatirt werden. Das Phtaleïn des Dimethylanilins wird also durch schmelzendes Kali wieder in seine Componenten zerlegt. Man erhält auch reichlich Phtalsäure aus dem Phtaleïn, wenn man dasselbe auf dem Wasserbade mit concentrirter Salpetersäure eindampft.

Hexanitrophtaleïn des Dimethylanilins.

Trägt man das salzsaure Phtaleïn in rauchende Salpetersäure ein, so wird dasselbe unter starker Erwärmung mit rothbrauner Farbe gelöst. Man digerirt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und giesst die Lösung in Wasser, wobei sich der Nitrokörper in gelben Flocken abscheidet.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Chloroform, leichter in Eisessig, sehr leicht in Aceton. In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ist er leicht löslich mit rothbrauner Farbe, giebt im unreinen Zustande mit Ammoniak übergossen eine rothe Färbung und wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält den Nitrokörper aus diesem Lösungsmittel in kleinen, durchsichtigen, hellgelben Kryställchen, die bei 190—193° schmelzen, beim raschen Erhitzen verpuffen und bei der Analyse Zahlen gaben, die zur Formel $C_{24}H_{18}N_8O_{14}$ führen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	44.5 pCt.	44.8 pCt.
H	2.9 -	2.8 -
N	17.6 -	17.4 -

Der Körper ist demnach Hexanitrophtaleïn des Dimethylanilins.

Mit Brom gelang es mir nicht aus dem Phtaleïn ein krystallisirendes Derivat zu erhalten. Von Brom wird das Phtaleïn sehr heftig angegriffen unter Verschmierung. Mit der 20fachen Menge Eisessig verdünnt ist die Reaction zwar nicht so heftig und gelingt es daraus mit verdünnter Natronlauge einen schmutzig weissen Körper zu erhalten, der jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und sich auch bei der Analyse nicht als ein homogenes Produkt erwies.

Nachdem durch diese Versuche das allgemeine Verhalten des Phtaleïns von Dimethylanilin festgestellt ist, beabsichtige ich demnächst das Studium der Phtaleïne von anderen tertiären Basen, namentlich der methylirten und aethylirten Toluidine, sowie des methylirten Metaphenylendiamins zu untersuchen.

---

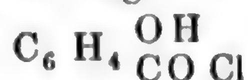
246. Otto Fischer: Ueber das Saliceïn des Methylanilins.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Seit der Entdeckung der Phtaleïne von tertiären, aromatischen Basen war zu erwarten, dass auch andere dem Phtalylchlorid ähnlich constituirte Säurechloride mit Dimethylanilin unter Bildung von Farbstoffen reagiren. In der That ist letzteres der Fall, wenn man sich des Chlorides der Salicylsäure bedient, welches ja wie das Phtalyl-

chlorid durch Vertretung zweier benachbarter Wasserstoffatome im Benzol entstanden ist und daher auch ein ähnliches Verhalten dem Dimethylanilin gegenüber zeigt. Man erhält dieses Chlorid



$$C_6 H_4 {}^{OH}_{CO\,Cl}$$

(vgl. Kekulé, Annal. d. Chem. u. Pharm. CXVII, p. 145) bekanntlich, wenn man Salicylsäure mit PCl_5 behandelt und, ohne das Produkt zu destilliren, das Phosphoroxychlorid durch längeres Erhitzen im Kohlensäurestrom bei 180° entfernt.

Erwärmt man ein Gemisch von Dimethylanilin und Salicylsäurechlorid in einer geräumigen Porzellanschaale, so zeigt sich alsbald der Beginn der Reaction durch Bildung einer gelbgrünen Farbe, die später immer mehr blaugrün wird. Man unterstützt zweckmässig die Reaction durch minimale Quantitäten von Zinkstaub und erwärmt sehr vorsichtig bis eine lebhafte Reaction eingetreten ist, durch welche ein gelindes Aufschäumen unter Salzsäureentweichen bewirkt wird. Durch Umrühren mit einem Glasstab verhindert man hierbei Verluste. Die erkaltete Masse ist von halbfester Beschaffenheit und tiefgrüner Farbe. Man kocht nun zur Entfernung unangegriffenen Salicylsäurechlorides und Methylanilins mehrere Male mit Wasser aus, wobei gleichzeitig gelbe Schmieren entfernt werden, bis die Masse beim Erkalten zu einem festen, spröden Harze erstarrt.

Zur Reinigung löst man den Körper in einem Gemisch von Alkohol und concentrirter Salzsäure, worin er sich leicht mit gelbrother Farbe löst und tropft die filtrirte Lösung in einen grossen Ueberschuss von Wasser, wobei sich der Farbstoff in dunkelgrünen Flocken wieder abscheidet, während die letzten Spuren von noch anhaftendem Dimethylanilin in Lösung bleiben. Der gut ausgewaschene Körper wird alsdann nach dem Trocknen in Chloroform gelöst und vermittelst Aether wieder ausgefällt. Der Farbstoff ist dann zur Analyse rein und wurde daher, da er nicht krystallisiren wollte, nach dem Trocknen bei 110° wiederholt analysirt, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

	I.	II.	III.	IV.
C	65.05 pCt.	64.8 pCt.	64.6 pCt.	64.7 pCt.
H	6.0 -	6.1 -	5.8 -	5.6 -
N	4.7 -	4.8 -	—	—
Cl	6.0 -	5.8 -	—	—

Aus diesen Analysen berechnet sich die Formel $C_{30}H_{33}N_2ClO_6$, welche verlangt C = 65.1 pCt., H = 5.9 pCt., Cl = 6.4 pCt., N = 5.06 pCt. Fast ebenso gut mit Ausnahme geringer Differenzen im Wasserstoff stimmt jedoch auch die Formel $C_{30}H_{35}N_2ClO_6$, welche 2 H mehr enthält und C = 64.9 pCt., H = 6.3 pCt., Cl = 6.4 pCt., N = 5.05 pCt. verlangt. Der Farbstoff ist fast unlöslich in Wasser

und Aether, leichter in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Chloroform mit schön blaugrüner Farbe. Er ist ein schöner Farbstoff, färbt Seide dem Methylgrün sehr ähnlich und übertrifft das Phtaleïn des Methylanilins bei weitem an tinctorialem Effect. Das Saliceïn des Dimethylanilins ist gleichzeitig Basis und Phenol, löst sich daher auch leicht in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe, die jedoch beim längeren Stehen schmutzig wird; in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure löst sich das Saliceïn mit gelbrother Farbe.

Platinsalz. Trägt man alkoholisches $Pt Cl_4$ in einen Ueberschuss von in Alkohol gelösten Saliceïn, so entsteht ein Platindoppelsalz in Form eines blaugrünen Niederschlages. Mit Alkohol, später mit Aether gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurden folgende Zahlen erhalten: 1) Pt = 14.7 pCt., 2) Pt = 14.8 pCt., 3) C = 52.05 pCt., 4) H = 4.4 pCt., so dass dem Platinsalz die Formel $2(C_{30} H_{30} N_2 O_4 H Cl) + Pt Cl_4$, welche verlangt Pt = 14.3 pCt., C = 52.3 pCt. H = 4.5 pCt., zukommt.

Der Analyse dieses Platinsalzes gemäss ist man genöthigt, sowohl in dem oben beschriebenen salzsauren Salze, wie in dem später beschriebenen essigsauren 2 Mol. Krystallwasser anzunehmen, so dass dem salzsauren Salz die Formel $C_{30} H_{30} N_2 O_4 H Cl + 2 H_2 O$ zukommt. Dieses Krystallwasser lässt sich beim Trocknen bei 110° nicht entfernen. Höher zu trocknen schien nicht rathsam, da dabei Verschmierung eintritt. Wollte man jedoch annehmen, das salzsaure und essigsaure Salz enthielte kein Krystallwasser und sei nach der Formel

$$C_{30} H_{34} N_2 O_6 H Cl$$

zusammengesetzt, so hätte das Platinsalz nur Pt = 13.6 pCt., C = 49.7 pCt., H = 4.8 pCt. enthalten müssen. Ein anders zusammengesetztes Platinsalz erhält man, wenn man die alkoholische, mit Salzsäure angesäuerte Lösung in einen grossen Ueberschuss von Platinchlorid einträgt. Es entsteht hierbei ein dunkelgelbgrüner Niederschlag, der 20 pCt. Pt enthielt, welcher Gehalt annähernd zu der Formel

$$C_{30} H_{30} N_2 O_4 2 H Cl + Pt Cl_4$$

stimmt, welche verlangt Pt = 22 pCt.

Essigsaures Salz. Zur Darstellung dieses Salzes löst man das salzsaure in sehr verdünnter Kalilauge und fällt die möglichst rasch filtrirte Lösung sogleich mit Essigsäure. Es scheidet sich dann das essigsaure Salz in blaugrünen Flocken ab, die man wie das salzsaure Salz durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether reinigt. Das essigsaure Salz ist im trockenen Zustande von hellblaugrüner Farbe, auch seine Lösungen sind mehr blau, als die des salzsauren Salzes. Beim raschen Verdunsten der Chloroformlösung wurden kleine, büschelförmig vereinigte Nadeln von diesem Salze erhalten, welche jedoch von der Lösung getrennt, an der Luft rasch verharzen. Aus diesem

Grunde gelang es mir nicht, grössere Mengen im krystallisirtem Zustande zu erhalten.

	Berechnet für $C_{30}H_{28}N_2O_4 + C_2H_4O_2$.	Berechnet für $C_{30}H_{30}N_2O_4 + C_2H_4O_2$.
C	66.6	66.4
H	6.2	6.5

	Gefunden.
C	66.6
H	6.0.

Die übrigen Salze des Salicëins erhält man in ähnlicher Weise, wie das essigsaure; das schwefelsaure ist gelbgrün, ebenso das salpetersaure, das oxalsaure wieder blaugrün etc.

Gegen Zinkstaub und Eisessig verhält sich das Salicëin dem entsprechenden Phtalëin ähnlich. Fügt man zur alkoholischen Lösung desselben Zinkstaub in etwas Eisessig, so tritt rasch Reduction unter Entfärbung ein. Diese Reaction wurde jedoch vorläufig noch nicht untersucht.

Beim Schmelzen mit Kali wird das Salicëin leichter angegriffen als das Phtalëin und glatt in seine Componenten zerlegt. Salicylsäure wird hierbei in so reichlicher Menge regenerirt, dass aus 2 Gr. des salzsauren Salzes soviel Salicylsäure in reinem Zustande erhalten wurde, dass eine Analyse davon bewerkstelligt werden konnte (gefunden 60.9; H = 4.39; berechnet C = 60.9; H = 4.3 pCt.).

Mit Brom in Eisessiglösung behandelt, giebt das Salicëin ein farbloses Bromderivat, mit rauchender Salpetersäure eine gelbe Nitroverbindung, mit Essigsäureanhydrid ein hellgelbes Acetylderivat.

Was nun die Constitution des Salicëins anbelangt, so reicht das vorhandene Material noch nicht aus, um endgültig darüber entscheiden zu können. Die Analysen stimmen am besten zur Formel

$$C_{30}H_{28}N_2O_4,$$

wobei man bei der Reaction zwischen Salicylchlorid und Dimethylanilin ein Austreten zweier Atome H annehmen müsste. Bedenkt man jedoch die geringe Differenz, welche bei dem hohen Molekulargewichte 2H ausmachen, so dürfte es am Ende wahrscheinlicher sein, dass dem Körper die Formel $C_{30}H_{30}N_2O_4$ zukommt. Der Vorgang liess sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2C_6H_4\begin{matrix}CO\,Cl\\OH\end{matrix} + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = C_{30}H_{30}N_2O_4 + 2HCl.$$

Möglich ist jedoch auch, dass der Vorgang noch complicirter ist und müssen weitere Versuche abgewartet werden. Das Salicylchlorid giebt auch mit Diaethylanilin und Methyldiphenylamin schön grüne Farbstoffe.

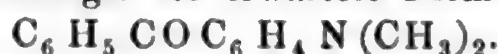
247. Otto Fischer: Ueber Monobenzoyldimethylanilin.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin hat Hr. Michler (diese Berichte IX, 1901) Dibenzoyldimethylanilin erhalten; es geht also bei diesem Vorgange gleich zweimal der Benzoylrest in das Methylanilin. Es gelingt jedoch mit Leichtigkeit auch das Monobenzoyldimethylanilin in beliebigen Quantitäten zu erhalten, wenn man sich der schönen Methode bedient, vermittelst welcher die HH. Merz und Kollarits (Ber. V, 447 und VI, 536) eine Reihe von Ketonen dargestellt und beschrieben haben.

Man erwärmt während 6—8 Stunden ein Gemisch von Benzoësäure und Dimethylanilin mit Phosphorsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200°. In dieser Weise wird ein dickes Oel, über der Phosphorsäure abgeschieden, erhalten, welches man mit Aether aufnimmt, die ätherische Lösung zur Entfernung der unangegriffenen Benzoësäure zuerst mit Kalilauge, später um Dimethylanilin zu entfernen mit Salzsäure behandelt. Die Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein dickes Oel, welches man der fractionirten Destillation unterwirft. Man erhält dabei ein constant zwischen 330—335° siedendes Oel, welches nach mehrwöchentlichem Stehen vollsändig erstarrt war. Die durch Abpressen von noch anhängendem Oele befreiten Krystalle werden am besten aus Petroleumäther umkrystallisirt, woraus das Benzoyldimethylanilin in schönen, weissen, zu Rosetten vereinigten Nadeln auskrystallisirt. Das Benzoyldimethylanilin ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas weniger leicht in Petroleumäther. Es lässt sich in der beschriebenen Weise in beliebigen Quantitäten erhalten, so erhielt ich beispielsweise aus 100 Gr. Benzoësäure, 100 Gr. Dimethylanilin und 80—100 Gr. Phosphorsäure über 60 Gr. constant siedendes Produkt, während 30 Gr. Benzoësäure im reinen Zustande wieder gewonnen wurden. Das Benzoyldimethylanilin besitzt keine basischen Eigenschaften, sein Schmelzpunkt liegt bei 38°.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:



$$C_6 H_5 CO C_6 H_4 N (CH_3)_2.$$

	Gefunden.	Berechnet.
C	79.9	80.8
H	6.77	6.66
N	6.4	6.2

Mit Salpetersäure bildet das Benzoyldimethylanilin ein in warzenförmigen Krystallen krystallisirendes Binitroderivat. Man erhält letzteres durch Eintragen des Körpers in rauchende Salpetersäure und kurzes, gelindes Erwärmen. Die durch Wasser abgeschiedene, weissgelbe,

harzige Masse wird in Eisessig gelöst und mit soviel Wasser versetzt bis eine dauernde Trübung entsteht, wobei dann allmälig das Nitroprodukt in Warzen auskrystallisirt.

Das Binitrobenzoyldimethylanilin schmilzt bei 142°. (Gefunden C = 56.9; H = 4.1; berechnet 57.1; H = 4.1 pCt.)

Mit Brom erhält man aus dem Benzoyldimethylanilin ein in Nadeln krystallisirendes Bromderivat. Näheres Studium vorbehalten.

---

248. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf substituirte Säureamide.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Im vorigen Jahrgange dieser Berichte S. 463 habe ich einen Körper beschrieben, der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetanilid entsteht. Durch sein Verhalten wurde dieser Körper als eine Nitrosoverbindung des Acetanilids erkannt. Es war zu erwarten, dass auch andere substituirte Säureamide dieser Reaction fähig seien. Es hat sich dabei herausgestellt, dass man bei den Aniliden der Fettsäureradicale diese Reaction verallgemeinern kann, dass dagegen das Benzanilid diese Reaction nicht giebt.

Nitrosoacetparatoluid

wurde in gleicher Weise erhalten, wie das Nitrosoacetanilid. Es schmilzt bei 80° unter Zersetzung, ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, etwas schwerer in Petroleumäther, aus dem es in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Beim stärkeren Erhitzen verpufft der Körper, beim Kochen mit Wasser wird er ebenfalls schon zersetzt. Beim Reduciren treten dieselben Erscheinungen ein, wie bei der Reduction des Nitrosoacetanilids. Es wird stets Acetparatoluid regenerirt unter Abspaltung der Nitrosogruppe.

	Gefunden.	Berechnet.
C	60.4	60.6
H	5.6	5.6
N	15.5	15.7.

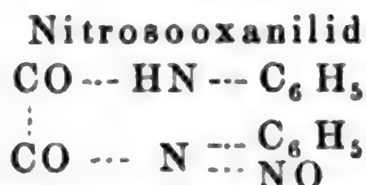
Nitrosoformanilid

fällt aus der mit salpetriger Säure behandelten Lösung in Eisessig beim vorsichtigem Verdünnen mit Wasser in schönen, gelblich weissen Nadeln aus. Es ist sehr zersetzlich, leicht löslich in den meisten

Lösungsmitteln und schliesst sich in seinem Verhalten den übrigen Nitrosoverbindungen an. Schmelzpunkt bei etwa 39°.

	Gefunden.	Berechnet.
N	18.4	18.6.

Nitrosooxanilid



ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die bei 86° schmelzen. Es ist etwas beständiger als die bisher beschriebenen Nitrosokörper und lässt sich längere Zeit unverändert aufbewahren. Es verpufft auf Platinblech nur schwach.

	Gefunden.	Berechnet.
C	62.7	62.4
H	4.2	4.09
N	15.4	15.6.

Alle diese Nitrosokörper sind von gelblicher Farbe, haben einen niedrigen Schmelzpunkt, verpuffen beim raschen Erhitzen, geben die Liebermann'schen Farbenreactionen mit Phenol und Schwefelsäure und lassen sich nicht zu substituirten Hydrazinen reduciren.

---

249. C. Loring Jackson: Notiz über die Base $C_{13}H_{13}N$ aus dem Nachlauf des Anilins.

(Eingegangen am 7. Mai.)

Im Frühjahr 1875 gelang es mir unter Leitung des Herrn Prof. A. W. Hofmann im Berliner Universitäts-Laboratorium, aus dem Nachlauf des Nachlaufs von Anilin, der in der Fabrik der HH. Martius und Mendelssohn-Bartholdy in Rummelsburg bei Berlin aufgefangen worden war, eine Base $C_{13}H_{13}N$[1]) zu isoliren. Im darauf folgenden Jahre beschrieb T. Carnelly[2]) eine Base, die er bei der Reduction seines Mononitrotolylphenyls fand und welche mit der meinigen entweder identisch oder isomer sein musste. Da er aber weder die Acet-Verbindung, noch das Platinsalz, welche die am meisten charakteristischen Derivate meiner Base sind, beschrieben hat, so waren keine Anhaltspunkte vorhanden, um eine Vergleichung der beiden Substanzen machen zu können. Solche Anhaltspunkte zu geben, ist der Zweck dieser Mittheilung.

Indem Carnelly ein Salz seiner Base mit Natron-Hydrat ver-

[1]) Jackson, diese Berichte VIII, 968.
[2]) Carnelly, Chem. Soc. J. [2.] XIV, 21.

setzte, mit Aether extrahirte und das Auflösungsmittel verdunsten liess, fand er Folgendes:

„Zuerst bildete sich eine ölige Substanz, von der sich eine kleine Anzahl nadelförmiger Büschel absonderte. Sorgfältig getrocknet zeigten sie einen Schmelzpunkt von 93—97°."

Meine Base ergab unter denselben Bedingungen ebenfalls ein Oel; ich bemerkte aber, während ich mit der Untersuchung beschäftigt war, keine Krystalle; in der Hoffnung, dass es durch längeres Stehen zum Erstarren gebracht werden möchte, habe ich nach der Veröffentlichung von Carnelly's Mittheilung eine kleine Quantität eines Salzes, die ich noch in Händen hatte, mittelst Kali-Hydrat gefällt und die braune Flüssigkeit, die ich dadurch erlangte, unter eine Glocke gestellt. Nach einigen Tagen zeigten sich Krystalle in der Flüssigkeit und nach mehreren Wochen hatte sich fast das Ganze in grosse Prismen verwandelt, die in federartigen Gruppen erschienen und leicht in rauhe octaëdrische Körper zerbrachen. Nachdem diese Krystalle durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der kleinen Menge braunen Oels, das ihnen noch anhing, gereinigt waren, schmolzen sie bei 46 5° bis 47.5°. Die ätherische Lösung der Krystalle hinterliess bei der Verdunstung ein Oel, welches beim Umrühren zu federartigen Platten erstarrte und denselben Schmelzpunkt ergab, wie vor der Krystallisation. Die Krystalle lösten sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether oder Benzol auf. Durch Salzsäure wurden sie sogleich in ein Chlorid verwandelt, das sich leicht in Wasser auflöste und in weissen, flachen Nadeln von 2½ Cm. Länge krystallisirte, unter theilweiser Zersetzung in der Nähe von 200° schmelzend, während Carnelly's Base unter dem Einflusse von Salzsäure „sich nur nach langem Sieden auflöste und bei der Abkühlung einen Niederschlag von kleinen, feinen, weissen, seidenartigen Nadeln bildete; diese wurden von der Mutterlauge getrennt, in etwas Wasser gewaschen und über Kalk getrocknet, worauf sich ergab, dass sie bei 280—283° schmolzen und eine schwarze Farbe annahmen."

Aus dieser Vergleichung ergiebt sich, dass die von Carnelly beschriebene Base mit der von mir erhaltenen nicht identisch, sondern isomer ist, und diese Ansicht wird noch dadurch bestärkt, dass die fächerartigen Krystallgruppen des Platinsalzes meiner Base so charakteristisch waren, dass Carnelly es gewiss erwähnt haben würde, wenn sein Platinsalz in dieser Form erschienen wäre.

Diesen Bemerkungen habe ich nur noch Folgendes hinzuzufügen: Wie ich am Ende meiner früheren Mittheilung bereits ankündigte, hatte ich im Frühjahr 1875 versucht, eine Base von der angegebenen Zusammensetzung synthetisch herzustellen, und auch nach Veröffentlichung der Mittheilung von Carnelly war ich, da meine Methode von der seinigen abwich, entschlossen, die Versuche, zu denen ich

mich bereits mit dem nöthigen Material versehen hatte, durchzuführen. Diese Arbeit ist jedoch durch andere und wichtigere Untersuchungen unterbrochen worden und erst diesen Winter konnte ich daran denken, die Produkte zu untersuchen, welche durch die Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Parabromanilin und Parabromtoluol gebildet werden. Als ich eben zu dem Nachweis gelangt war, dass ausser Bromanilin keine andere Base sich vorfand, erhielt ich die Mittheilung[1]): „Ueber eine neue Bildung des Azobenzols von R. Anschütz und G. Schultz“ und nach ihrer Methode gelang es mir auch, das Azobenzol nachzuweisen und kann ich die Resultate dieser Chemiker in jeder Beziehung bestätigen.

Um jedoch mit keinem der oben genannten Herren in Collision zu kommen, ziehe ich es vor, meine Untersuchungen in dieser Richtung aufzugeben.

Harvard-Universität, Cambridge, Ver. Staaten von Nord-Amerika.
d. 3. März 1877.

---

250. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der Dampfdichtebestimmung.
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der letzten Nummer der Berichte beschreiben die HH. G. Goldschmiedt und G. Ciamician[2]) eine Methode der Dampfdichtebestimmung hochsiedender Körper, bei welcher der Raum, den eine gewogene Menge Substanz in Dampfform einnimmt, durch Wägung des verdrängten Quecksilbers bestimmt wird.

Ich kann diese Methode für Substanzen, welche zwischen 250 und 300° sieden, ebenfalls empfehlen, denn ich habe in früheren Jahren des Oefteren nach derselben gearbeitet. Es sei mir gestattet, hier kurz auf einige Versuche hinzuweisen, die allerdings schon vor 16 Jahren veröffentlicht wurden und deshalb den HH. Goldschmiedt und Ciamician wohl unbekannt geblieben sind.

Veranlassung diese Methode zu versuchen war das Studium des bei 243° siedenden Triaethylphosphinoxyds. In der Beschreibung dieses Körpers[3]) sind über die Bestimmung der Dampfdichte desselben folgende Notizen verzeichnet:

„Man hat bis jetzt noch von keinem Gliede der Gruppe, zu welcher das Triaethylphosphinoxyd gehört, die Dampfdichte bestimmt. Es schien mir daher nicht uninteressant, diesen Versuch anzustellen. Da man bei der Bestimmung nach dem Dumas'schen Verfahren stets eine beträchtliche Menge Materials zu opfern hat und das Gay-

---

[1]) Anschütz u. Schultz, diese Berichte IX, 1898.
[2]) Goldschmiedt und Ciamician, diese Berichte X, 641.

Lussac'sche des hohen Siedepunkts der Substanz wegen sich nicht anwenden liess, so habe ich den Versuch nach einer Modification der letzteren Methode ausgeführt, im Wesentlichen darin bestehend, den Dampf in dem geschlossenen Schenkel einer U-förmig gebogenen Röhre, welche in einem, mit erhitztem Paraffin gefüllten Kupfercylinder steht, zu erzeugen und das Volumen desselben aus dem Gewichte des aus dem anderen Schenkel ausgetriebenen Quecksilbers zu bestimmen.

Da ich diese Methode, welche für gewisse Fälle ganz nützlich zu werden verspricht, später ausführlich zu beschreiben gedenke, so soll hier nur kurz das Resultat eines Versuches angeführt werden.

Bei dieser Bestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

Substanz	0.150 Gr.
Dampfvolum	49.1 Cc.
Temperatur (corr.)	266.6°
Barometer (bei 0°)	0.7670 M.
Additionelle Quecksilbersäule (bei 0°) .	0.1056 -

Hieraus ergiebt sich die Dichtigkeit des Triaethylphosphinoxyds auf Wasserstoff bezogen zu 66.30, auf Luft bezogen zu 4.60. Unter der Voraussetzung, dass das Molecul des Triaethylphosphinoxyds 2 Vol. Dampf bildet, berechnet sich das specifische Gewicht seines Dampfes auf Wasserstoff bezogen zu $\frac{134}{2} = 67$, auf Luft bezogen zu 4.63".

Noch finde ich eine nach diesem Verfahren ausgeführte Dampfdichtebestimmung des bei 293° siedenden Azobenzols, welche Hr. P. W. Hofmann [1]) veröffentlicht hat. Bei der Beschreibung einer Reihe von Versuchen [2]) über diesen Körper, welche in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, sagt derselbe:

„Vor Allem war es wünschenswerth, die Dampfdichte des Azobenzols zu bestimmen. Da dieser Körper erst bei sehr hoher Temperatur siedet, so habe ich mich der Deplacirungsmethode bedient, welche kürzlich von Professor Hofmann vorgeschlagen worden ist.

Bei dieser Bestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

Substanz	0.1687 Gr.
Dampfvolum	58.2 Cc.
Temperatur (corr.)	315.0°
Barometer (bei 0°)	0.7603 M.
Additionelle Quecksilbersäule . . .	0.1144 -

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Dichtigkeit des Azobenzols, auf Wasserstoff bezogen zu 94, auf Luft bezogen zu 6.50. Unter der

[1]) P. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 9.
[2]) P. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV, 364.

Voraussetzung, dass das Molecul des Azobenzols 2 Vol. Dampf erfüllt, berechnet sich das specifische Gewicht seines Dampfes auf Wasserstoff bezogen zu $\frac{182}{2} = 91$, auf Luft bezogen zu 6.32."

Ich bin auf die Einzelnheiten dieser Methode später nicht mehr zurückgekommen, da W. M. *Watts* [1]) das Deplacirungsprincip in etwas veränderter Form für die Bestimmung der Dampfdichten zum Gegenstande einer ausführlichen Mittheilung gemacht hat.

---

251. Victor Meyer: Ueber Triäthylbenzylammoniumjodür.
(Eingegangen am 18. Mai.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt [2]), dass jener charakteristische Unterschied im Verhalten der Verbindungen:

$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ und $N(C_2H_5)_2C_7H_7 + C_2H_5J$,

welcher deren Entdecker veranlasst hatte, dieselben, trotz sonstiger Gleichheit in Bezug auf Eigenschaften und Derivate, für *verschieden* von einander zu halten, in Wirklichkeit *nicht existirt*. Während nämlich, nach *seiner* Meinung, die erste der beiden Substanzen mit wässrigem Jodwasserstoff Jodbenzyl liefern, die zweite dagegen intakt bleiben soll, bewies ich, dass *beide* mit Jodwasserstoffsäure *kein* Jodbenzyl geben.

Eine im Heft No. 6 dieses Jahrganges der „Berichte" erschienene Abhandlung „über Ammoniumverbindungen" [3]) sucht meine Beweisführung zu entkräften, und nöthigt mich zu meinem Bedauern, in dieser Sache noch *einmal* das Wort zu ergreifen. In der citirten Abhandlung wird mir vorgeworfen, dass ich zum Vergleiche die *krystallisirten* Jodide gewählt habe, welche allerdings einen Unterschied nicht zeigen können, da, wie der Verfasser jener Abhandlung nachträglich gefunden zu haben glaubt, die Jodbenzyl liefernde Modification beim „Eindampfen" oder der „Krystallisation" durch Atomumlagerung in die nicht zersetzbare übergehe. Wenn indessen die eine der beiden Verbindungen, nämlich das Salz $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ nicht im krystallisirten Zustande, sondern als die aus dem entsprechenden Chlorid mittelst Silberoxyd abgeschiedene und dann mit HJ übersättigte rohe Lösung der Ammoniumbase angewandt werde, so gebe diese bei der Destillation mit Jodwasserstoff *Jodbenzyl*, welches aus der Verbindung $N(C_2H_5)_2C_7H_7 + C_2H_5J$ *nicht* entstehe.

[1]) W. M. Watts Lab. I, 225, Zeitschr. anal. Chem. VII, 82.
[2]) Diese Berichte X, 309.
[3]) Ibid. X, 561.

Zweck der nachstehenden Mittheilungen ist, die folgenden Sätze zu beweisen:

1) Die Verbindung $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ liefert, auch wenn sie niemals „eingedampft" oder „krystallisirt" worden, mit Jodwasserstoffsäure keine Spur von Jodbenzyl. Letzteres giebt sie nur, wenn sie im unreinen Zustande angewandt wird.

2) Die genau nach der Vorschrift der Abhandlung „über Ammoniumverbindungen" (S. 563) bereitete Lösung der Verbindung $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ enthält eine Beimengung, welche ihr durch Schütteln mit Thierkohle und mit Aether entzogen werden kann. Die nicht mit Aether und Thierkohle behandelte Lösung giebt, mit HJ destillirt, geringe Mengen von Jodbenzyl. Die mit Aether und Thierkohle behandelte Lösung giebt, mit HJ destillirt, keine Spur von Jodbenzyl.

3) Die Verbindungen

$$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J \text{ und } N(C_2H_5)_2C_7H_7 + C_2H_5J,$$

welche beide im reinen Zustande mit HJ keine Spur von Jodbenzyl geben, erzeugen bei der für die Untersuchung in Betracht kommenden Behandlung leicht kleine Mengen harziger Verunreinigungen. Werden sie, mit diesen vermengt, der Destillation mit Jodwasserstoff unterworfen, so liefern beide in gleichem Masse Jodbenzyl.

4) Ein Unterschied zwischen den Verbindungen

$$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J \text{ und } N(C_2H_5)_2C_7H_7 + C_2H_5J$$

ist bis jetzt nicht constatirt worden.

Meine bezüglichen Versuche finden sich im Folgenden zusammengestellt. Um Missverständnissen vorzubeugen, möge mir erlaubt sein, dieselben etwas ausführlicher zu beschreiben.

I. Einwirkungsprodukt von Chlorbenzyl und Triäthylamin.

Das zu den Versuchen dienende Triäthylamin war von Kahlbaum in Berlin bezogen und erwies sich als ein vorzügliches Handelsprodukt. Dasselbe habe ich, zur vollständigen Reinigung, zunächst mit einer grösseren Quantität geschmolzenen Aetzkalis andauernd am Rückflusskühler gekocht, wobei das Kali sich bräunte und theilweise zerfloss. Die Base wurde dann im Wasserbade abdestillirt und entweder sogleich, oder nachdem sie zuvor kurze Zeit mit einigen blanken Natriumscheiben gekocht und dann von diesen abgegossen war, rectificirt. Für die Untersuchung wurde derjenige Theil verwandt, welcher constant bei 87—89° C. überging. Vorlauf und Nachlauf waren etwa gleich gross und betrugen zusammen weniger als das Hauptprodukt. Bei 90° war das Destillationsgefäss trocken.

Das gleichfalls von Kahlbaum bezogene Chlorbenzyl wurde zunächst über Chlorcalcium längere Zeit stehen gelassen, von letzterem

abgegossen und sorgfältig rectificirt. Die genau beim Siedepunkte des Chlorbenzyls übergehende Fraction ergab noch einen minimalen Wassergehalt. Sie wurde mit weissem, geschmolzenem Chlorcalcium bis zum beginnenden Sieden erhitzt, erkalten gelassen und dann vom Chlorcalcium getrennt. Diese möglichst vollkommene Reinigung der Materialien, zumal des Triäthylamins, erschien mir nach einigen, im Beginn der Arbeit gemachten Beobachtungen durchaus erforderlich.

Die Bereitung des Ammoniumsalzes führte ich conform der Vorschrift der Abhandlung „über Ammoniumverbindungen" (p. 563) aus. Aequivalente Mengen Chlorbenzyls und Triäthylamins wurde in geschlossenem Rohr 4 Stunden im kochendem Wasserbade erhitzt, der krystallinische Röhreninhalt in nicht mehr als der erforderlichen Menge kalten Wassers gelöst, das aufschwimmende Oel abgehoben und die wässrige Lösung durch ein nasses Filter gegossen. Sie war farblos und wasserhell. Zur Entfernung gelöster Oele wurde sie wiederholt mit ihrem halben Volumen Aether ausgeschüttelt. Hierbei war eine Abweichung von der citirten Vorschrift nothwendig. Das daselbst vorgeschriebene, nur dreimalige Ausschütteln mit Aether erwies sich nämlich unzureichend, da auch der vierte und selbst noch der fünfte ätherische Auszug kleine Rückstände hinterliessen, die, mit Jodwasserstoff destillirt, nach Jodbenzyl riechende Destillate gaben. — Aether und geringe Mengen noch vorhandenem Triäthylamins wurden nun, wie vorgeschrieben, durch kurzes Erwärmen im Wasserbade entfernt, die erkaltete Lösung mit einem Ueberschuss von aufgeschlämmtem Silberoxyd gut geschüttelt und mittelst der Saugpumpe filtrirt. Der Niederschlag auf dem Filter ($AgCl$ und Ag_2O) wurde gut abgesaugt, auf ein Auswaschen desselben aber verzichtet, um die Flüssigkeit, welche nach der Vorschrift ja nicht mehr eingedampft werden darf, nicht weiter zu verdünnen.

In dieser Weise wurde jedesmal bei den zahlreich von mir wiederholten Versuchen die Lösung der Ammoniumbase dargestellt.

Destillation der Lösung mit Jodwasserstoff.

Die Lösung der Ammoniumbase wurde in zwei Theile getheilt und der eine derselben vorläufig bei Seite gestellt, jedoch noch am selben Tage weiter verarbeitet. Der andere ward mit wässriger Jodwasserstoffsäure (gemäss der Vorschrift p. 563 und 564 wandte ich stets Säure von 1.4 spec. Gew. an) übersättigt und aus einer untubulirten, mit Kühler verbundenen Retorte über der Gasflamme auf dem Drahtnetz destillirt. Die so erhaltenen Jodwasserstoff-Destillate zeigten zwar nicht gerade stark, aber doch unzweideutig den charakteristischen, stechenden Geruch des Jodbenzyls. Allein, obwohl die Destillation unter zeitweiliger Erneuerung der abdestillirten Jodwasserstoffsäure lange Zeit fortgesetzt wurde, so war

doch die Menge des entstehenden Jodbenzyls eine äusserst geringe. Obgleich jedes Mal ca. 7 Gr. des Ammoniumjodides (entsprechend 4.8 Gr. Jodbenzyl) in der in die Retorte gegebenen Lösung enthalten waren, war der Geruch, wie erwähnt nicht einmal sonderlich intensiv — und doch genügen bekanntlich wenige Tropfen des überwältigend zu Thränen reizenden Jodbenzyls, um einen Arbeitsraum, in dem sie zufällig vergossen sind, für Stunden unzugänglich zu machen.

Wenn mir nun nach dem Obigen nicht zu bezweifeln scheint, dass bei der Destillation der rohen Lösung mit Jodwasserstoff etwas Jodbenzyl entsteht, so musste doch die geringe Menge desselben sofort die, jedenfalls nicht schwer zu prüfende Vermuthung nahe legen, dasselbe sei durch eine, von Beimengungen hervorgerufene Reaction entstanden. Wenn der Verfasser der Abhandlung „über Ammoniumverbindungen", wie seine Beschreibung anzudeuten scheint, etwas mehr Jodbenzyl erhielt, so kann ich hierfür eine bestimmte Erklärung nicht geben; vielleicht kommt dabei die im Abschnitte II dieser Abhandlung besprochene Beobachtung in Betracht. Keinenfalls aber beweist der Umstand, dass die mit HJ neutralisirte, nicht eingedampfte rohe Lösung der Base $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7OH$ bei der Destillation mit Jodwasserstoff kleine Mengen von Jodbenzyl giebt, während das krystallisirte Salz $N(C_2H_2)_3 + C_7H_7J$ diese Reaction nicht zeigt, dass beim Eindampfen das Jodid eine Umlagerung erleidet. Solch' weittragender Schluss wäre nach meiner Ansicht nur dann berechtigt, wenn die in Lösung befindliche Substanz den Charakter einer chemisch reinen an sich trüge, wenn aufs sorgfältigste die Anwesenheit einer jeden Verunreinigung durch Versuche ausgeschlossen wäre. In Wirklichkeit aber verläuft die Reaction zwischen Chlorbenzyl und Triäthylamin keineswegs absolut glatt und ohne Nebenumsetzungen und erweist sich denn auch die aus dem Chlorid dargestellte Base durchaus als ein, mit allerlei Verunreinigungen vermischtes Rohprodukt. Zunächst enthält, wie ich bei jedem der zahlreich angestellten Versuche beobachtete und wie es auch in der Abhandlung „über Ammoniumverbindungen" angegeben wird[1]), das Einwirkungsprodukt von Chlorbenzyl und Triäthylamin stets eine gewisse Menge des salzsauren Salzes einer flüchtigen Base (wohl salzsaures Triäthylamin); denn das, durch Schütteln mit Aether gereinigte Chlorid entwickelt sowohl mit Silberoxyd, als auch mit Natronlauge den Geruch nach Ammoniakbasen und enthält, wie leicht nachweisbar, eine flüchtige Base. Ein solches salzsaures Salz kann aber aus Chlorbenzyl und Triäthylamin doch nur durch eine Nebenreaction entstehen. Weiter erweist sich auch in anderer Hinsicht die aus dem Chlorid mittelst Silberoxyd bereitete Base als ein Rohpro-

[1]) Diese Berichte X, p. 563.

dukt; denn die Anfangs wasserhelle Lösung derselben hat die Eigenschaft, sich nach wenigen Stunden braun zu färben. Dass diese Eigenthümlichkeit nur durch eine Verunreinigung veranlasst wird und nicht der reinen Ammoniumbase zukommt, beweist der Umstand, dass die aus dem reinen Jodid $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ mittelst Silberoxyd erhaltene Lösung der Base bei beliebig langem Stehenlassen keine Spur von Bräunung zeigt, sondern absolut wasserhell bleibt. — Im ferneren enthält die rohe Ammoniumbase stets kleine Mengen noch einer anderen Beimengung, nämlich ein Chlorid. Es lässt sich das rohe Chlorid $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7Cl$ durch Behandlung mit Silberoxyd nicht vollständig entchloren; selbst wenn man einen sehr grossen Ueberschuss von Ag_2O anwendet, reagirt die Ammoniumbase noch mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chlor. — Noch sei erwähnt, dass eine der der Ammoniumbase beigemengten Verunreinigungen (theilweise auch die, welche ihr Braunwerden bewirkt) der Lösung des daraus bereiteten Jodides durch Schütteln mit Aether und Thierkohle entzogen werden kann.

Wenn nun eine in einer Lösung befindliche Substanz, die so durchaus den Stempel des Rohproduktes an sich trägt, mit Jodwasserstoff destillirt, kleine Mengen von Jodbenzyl liefert, während die aus der Lösung durch Krystallisation isolirte Substanz diese Eigenschaft nicht mehr besitzt, so muss der Schluss, dass die Substanz durch Eindampfen eine Umlagerung erleide, als ein unberechtigter bezeichnet werden; man wird vielmehr zuvor die schon erwähnte Vermuthung zu prüfen haben, ob nicht die Anwesenheit einer geringen Beimengung, welche durch Eindampfen und Krystallisiren entfernt wird, der rohen Lösung jene Eigenschaft ertheilte. Ganz unbegreiflich aber erscheint die Annahme einer solchen Umlagerung im vorliegenden Falle; denn wie sollte ein Salz, das sich beim einmaligen Eindampfen mit HJ im Wasserbade zu der nicht zersetzbaren, kein Jodbenzyl liefernden Modifikation umlagert, sich „stundenlang“ mit HJ unter fortdauernder Jodbenzylentwickelung destilliren lassen, „bis die Reacton zu Ende ist“, ohne dass jene Umlagerung einträte?

Nichts aber ist leichter, als die Richtigkeit der Vermuthung, dass die Jodbenzylbildung durch eine Beimengung veranlasst sei, zu beweisen. Zu diesem Zwecke wurde der zweite, noch nicht weiter verarbeitete Theil der gelösten Ammoniumbase (vgl. oben) mit Jodwasserstoffsäure von 1.4 specifischem Gewicht schwach angesäuert, die Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgehoben und das gelöste Aetherresiduum, um jede Erwärmung auszuschliesen, durch Stehenlassen über Nacht im Vacuum über Schwefelsäure entfernt.

Die von Aether freie Lösung ward nun mit dem für die Destil-

lation mit Jodwasserstoff bestimmten Ueberschuss von HJ (1.4 specifisches Gewicht) versetzt, mit gereinigter Thierkohle[1]) gut geschüttelt, filtrirt und nunmehr der Destillation unterworfen. Es ging jetzt nicht die geringste Spur von Jodbenzyl über, obwohl die Destillation unter genau denselben Verhältnissen wie im vorigen Falle ausgeführt und, unter Erneuerung der abdestillirten Säure, andauernd fortgesetzt wurde. Dieser Versuch wurde oftmals und stets mit dem gleichen Erfolge angestellt. Es war niemals irgend welcher stechende Geruch an den Destillaten zu bemerken.

Sonach giebt es mancherlei Wege, um die Eigenschaft der Lösung des rohen Salzes $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$, mit Jodwasserstoff Jodbenzyl zu entwickeln, aufzuheben. Es führen hierzu nicht nur Eindampfen und Krystallisation, sondern auch Schütteln mit Aether und mit Thierkohle; im Allgemeiuen also diejenigen Mittel, mit deren Hilfe aus Rohprodukten reinere Körper gewonnen werden.

II. Beobachtungen über die Verbindung $N(C_2H_5)_2C_7H_7 + C_2H_5J$.

Durch die oben mitgetheilten Versuche war bewiesen, dass die Verbindung $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ die Fähigkeit, mit HJ Jodbenzyl zu geben, einer Beimengung verdanke. Es lag daher nahe, zu vermuthen, dass auch die Verbindung $N(C_2H_5)_2C_7H_7 + C_2H_5J$, für deren Verschiedenheit von dem Salze $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ ja nun keine Beobachtungen mehr sprechen, wenn sie ebenfalls in einem weniger reinen Zustande angewandt wird, als sie bei ihrer Bereitung zufällig erhalten wird, dieselbe Erscheinung zeigen werde. Eine unabsichtliche Beobachtung lehrte mich, wie diese Vermuthung zu prüfen sei.

Nach Beendigung eines der oben beschriebenen Versuche, in welchem die Lösung des nicht gereinigten Salzes $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ mit Jodwasserstoff destillirt und also Jodbenzylgeruch constatirt worden war, blieb die Lösung, welche am Schlusse der Destillation kaum mehr merklich riechende Destillate gegeben hatte und welche dabei auf ein kleines Volumen eingedampft worden war, in der Retorte längere Zeit (über Nacht) stehen. Es hatte sich dabei etwas Perjodid, vernureinigt mit einer harzigen Substanz, abgeschieden. Als ich nun am anderen Tage die Flüssigkeit in der Retorte verdünnte und von Neuem der Destillation unterwarf, war ich erstaunt, einen so starken Jodbenzylgeruch zu beobachten, wie ich bei den Destillationen zuvor niemals wahrgenommen hatte. Die Vermuthung lag nahe, dass diese Erscheinung der erwähnten theilweisen

[1]) Für die Reinigung saurer Flüssigkeiten bediene ich mich einer Thierkohle, welche mehrere Tage mit Salzsäure ausgekocht und dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen ist.

Verharzung der Substanz, die inzwischen eingetreten, zuzuschreiben sei, und, nachdem ich bei einer Wiederholung des Experimentes zu demselben Resultate gekommen war, schien es am Platze zu versuchen, wie sich die Verbindung $N(C_2H_5)_2C_7H_7 + C_2H_5J$ unter möglichst gleichen Bedingungen verhalten würde, da dies Salz ja, nach den Angaben des Entdeckers, grade durch die Unfähigkeit, mit HJ Jodbenzyl zu geben, von dem Jodbenzylate des Triäthylamins verschieden sein sollte.

Aequivalente Mengen von Jodäthyl und der reinen Base

$$N(C_7H_7)(C_2H_5)_2,$$

(dargestellt nach meiner Angabe, diese Berichte X, 310) wurden im geschlossenen Rohr im Wasserbade erwärmt, die Krystallmasse in Wasser gelöst, die Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrest im Wasserbade verjagt. Die erkaltete Lösung des Jodides $N(C_7H_7)(C_2H_5)_2 + C_2H_5J$ ward mit feuchtem Silberoxyd entjodet, das Filtrat mit Jodwasserstoff (specifisches Gewicht 1.4) übersättigt und nunmehr aus einer Retorte unter Erneuerung der abdestillirenden Säure circa ¾ Stunden lang destillirt. Die schliesslich auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung lieferte keine nach Jodbenzyl riechenden Destillate. In der Retorte über Nacht stehen gelassen, schied auch sie mit Harz verunreinigtes Perjodid ab, und als sie am anderen Tage mit verdünnter Jodwasserstoffsäure wieder destillirt wurde, lieferte sie ein intensiv nach Jodbenzyl riechendes Destillat. Auch dieser Versuch ward mehrere Male und stets mit gleichem Resultate wiederholt. — Hiernach braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass auch die mit Aether und Thierkohle behandelte Lösung von $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$, welche bei der Destillation mit HJ absolut keinen Jodbenzylgeruch entwickelte, wenn sie später im gleich verharzten Zustande der Destillation unterworfen wurde, ebenfalls heftig nach Jodbenzyl riechende Destillate lieferte. Ob vielleicht hiermit, wie oben angedeutet, die von den meinigen in Bezug auf die Menge des entstehenden Jodbenzyls etwas abweichenden Angaben der Abhandlung über „Ammoniumverbindungen" in Zusammenhang stehn, wage ich nicht zu entscheiden.

Nach alledem wird man, wie ich glaube, Bedenken tragen müssen, aus der Bildung von etwas Jodbenzyl aus den nicht auf's sorgfältigste gereinigten Ammoniumjodiden Schlüsse auf deren Constitution zu ziehen. Die Bildung von Jodbenzyl bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf dieselben hängt vielmehr wesentlich von der Anwesenheit von Beimengungen ab und ist, wenn solche nicht ausgeschlossen sind, sowohl für das aus Jodäthyl und Diäthylbenzylamin, als auch das aus Triäthylamin und Chlorbenzyl bereitete Triäthylbenzylammoniumjodid charakteristisch.

Ausser den im Vorliegenden besprochenen thatsächlichen Mittheilungen enthält die Abhandlung „über Ammoniumverbindungen" noch eine Anzahl von Bemerkungen, die nicht die Sache, sondern meine Person zum Gegenstande haben. Form und Inhalt derselben schliessen eine Beantwortung aus, zwingen mich aber zu der Erklärung, dass ich meinerseits die Discussion hiermit abschliesse.

Zürich, den 16. Mai 1877.

Correspondenzen.

252. G. Wagner, aus St. Petersburg, den $\frac{25. \text{April}}{7. \text{Mai}}$ 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 7/19. April 1877.

Hr. A. Butlerow verliest eine vorläufige Mittheilung von G. Gustavson über eine neue Bromirungsmethode aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumbromid. Aus den weiter unten angeführten Experimenten ist ersichtlich, dass im Benzol, Toluol und Mesitylen, wie auch scheinbar im Naphtalin, schon bei 0° die Substitution aller Wasserstoffatome, mit Ausnahme derer der Seitenketten, erreicht werden kann, wenn man die betreffenden Kohlenwasserstoffe in überschüssiges Brom, in welchem etwas Aluminiumbromid gelöst ist, tropfenweise einträgt. Die Reaction geht so energisch vor sich, dass ein sorgfältiges Abkühlen erforderlich ist. Verfährt man umgekehrt, d. h. giebt man zu einer Lösung von etwas Aluminiumbromid in einem aromatischen Kohlenwasserstoffe nach und nach Brom, so können leicht und schnell, je nach der Quantität des hinzugesetzten Broms, beliebig viele Wasserstoffatome des Kerns substituirt werden. So wurde durch Einleiten von Benzol in überschüssiges, mit Aluminiumbromid versetztes Brom schon bei 0° C_6Br_6 erhalten. Die Wichtigkeit und Bequemlichkeit dieser neuerfundenen Verfahrungsweise werden besonders dann in die Augen fallend, wenn man in Betracht zieht, dass dieselbe Verbindung erst durch Erhitzen von Benzol mit jodhaltigem Brom bis auf 350—400° während 150 Stunden von Gessner hergestellt wurde. Ebenso leicht geht Mesitylen in Tribrommesitylen (identisch mit dem von Fittig und Storer) und Toluol in $C_7H_5Cl_3$ über, wenn man die besagten Kohlenwasserstoffe in die von den Gleichungen $C_9H_{12} + 12\,Br_2 = C_9Br_{12} + 12\,HBr$ und $C_7H_8 + 8\,Br_2 = C_7Br_8 + 8\,HBr$ verlangten Mengen Brom einträgt. Aber weder Hinzusetzen neuer Quantitäten

von Aluminiumbromid, noch ein Erhitzen des Reactionsgemisches sind im Stande, die Bromirung weiter zu fördern, wodurch zu der Vermuthung, es seien unter den besagten Bedingungen nur die Wasserstoffatome des aromatischen Radicals dieser Verbindungen substituirbar, Anlass gegeben wird. Naphtalin liefert eine Verbindung, welche aus siedendem Benzol in nadelartigen, elastischen, an Glaswolle erinnernden Nadeln krystallisirt und deren Schmelztemperatur höher als die des Hexabromnaphtalins von Gessner liegt. Aus dem Gesagten ist leicht zu ersehen, welche Bedeutung die besprochene Bromirungsmethode nicht nur in Bezug auf leichte und schnelle Einführung von Brom in einige organische Verbindungen, sondern auch bei der Bestimmung der näheren Natur dieser Verbindungen haben kann. Hr. Gustavson beabsichtigt ferner den Einfluss der Haloidverbindungen des Aluminiums auf die Einführung von Haloïden in organische Verbindungen im Allgemeinen kennen zu lernen und hofft, dass dabei vielleicht auch die Ursache dieses Einflusses sich kundgeben wird.

Hr. Butlerow macht bekannt, Hr. W. Markownikoff habe das Anhydrid der normalen Pyroweinsäure, mit dessen eingehenderem Studium er noch beschäftigt ist, hergestellt.

Hr. Setschenoff theilt über die Absorption der Kohlensäure durch das Blut mit. Ein vergleichendes Studium der Kohlensäureabsorption von den einzelnen Bestandtheilen des Kalbs-, Schaafs-, Pferde- und Hundeblutes führen ihn zu folgenden Hauptschlüssen:

1) Was das Blutserum anbetrifft, so stehen seine Lösungscoëfficienten denen des Wassers sehr nahe. In dieser Beziehung könnte das Serum als eine schwache, wässerige Lösung von CO_3Na_2, oder PNa_2HO_4, oder von einem Gemische beider Salze betrachtet werden. Hinsichtlich der Erscheinungen der chemischen Absorption unterscheidet sich jedoch das Serum scharf von solchen wässerigen Lösungen (besonders von Natriumcarbonatlösungen), da die Mengen der vom Serum chemisch gebundenen Kohlensäure in einer deutlich wahrnehmbaren (und für geringe Kohlensäurespannungen sogar in die Augen fallenden) Abhängigkeit von dem Drucke und der Temperatur stehen. Zur Aufklärung dieser Eigenthümlichkeit und zur Entscheidung der Frage, welchen Einfluss das Kochen, Dialysiren und Ansäuern des Serums auf die Veränderlichkeit der Grössen chemischer Absorption ausübt, wurden verschiedene Experimente ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche, wie auch die schon längst nachgewiesene Fähigkeit der Eiweissstoffe, im Vacuum Natriumcarbonat zu zersetzen, führen zu der Annahme, dass die von Kohlensäure zersetzbaren Alkalien des Serums in demselben als Albuminate, deren Eiweissstoff, aller Wahrscheinlichkeit nach, Paraglobulin ist, enthalten sind.

2) Die Erscheinungen der Absorption der Kohlensäure von den

rothen Blutzellen sind in ihren Hauptzügen dieselben, ob man mit einem möglichst concentrirten Absatze der Blutkörperchen, der beinahe gar kein Serum einschliesst (z. B. aus Pferdeblut), ohne vorhergehende Zerstörung der Zellen durch Kälte, operirt, oder ob man dieselben in diesem Absatze vorläufig auflöst, oder den Absatz bis zum Ausscheiden des krystallinischen Hämaglobins abkühlt, oder endlich gereinigtes Hämaglobin nimmt. In allen diesen Fällen ergiebt es sich, a. dass den aus den experimentalen Daten berechneten Lösungsgrössen Coëfficienten entsprechen, welche diejenigen des Wassers bei Weitem überragen; b. dass die Mengen der chemisch absorbirbaren Kohlensäure in einer um Vieles grösseren Abhängigkeit von Temperatur und Druck stehen, als beim Serum und c. dass die Schwankungen der Temperatur und des Druckes auf die Mengen der gelösten und chemisch gebundenen Kohlensäure umgekehrt einwirken. So zeigt es sich, dass bei der Temperatur des Blutes (37—37.5^0) die Absorption (zwischen 500 und 600 Mm.) beinahe dem Dalton'schen Gesetze folgt. Welche auch die Natur der Substanzen, die durch Kohlensäure zersetzt werden sein möge, steht es doch ausser Zweifel, dass diese Substanzen, unter sonst gleichen Bedingungen, schwerer zersetzbar als die Albuminate des Serums sind, und zwar um so minder leicht, je höher die Temperatur und je geringer der Druck der Kohlensäure ist. Obwohl man nun jetzt noch nicht mit Gewissheit entscheiden kann, ob die durch Kohlensäure zersetzbare Substanz des normalen Blutkörperchens ein alkalisches Albuminat des Hämaglobins, oder einfach Hämaglobin ist, so liegt doch, in Folge der von Hrn. Setschenoff schon früher nachgewiesenen Zersetzbarkeit des Blutfarbstoffs durch Kohlensäure, so lange der Farbstoff noch in den Blutzellen enthalten ist, kein Grund vor, daran zu zweifeln, dass, sogar in dem Falle, wenn alles Hämaglobin mit Alkalien verbunden ist, die zersetzende Wirkung der Kohlensäure nicht nur auf diese salzartige Verbindung, sondern auch auf den Bestandtheil derselben, das Hämaglobin selbst, sich erstreckt. Nachdem die Ergebnisse dieser Versuche in Händen waren, konnte die Vertheilung der Kohlensäure unter den beiden Blutbestandtheilen, wie überhaupt, so auch für den Fall der normalen Sättigung des Blutes mit Kohlensäure in den Capillargefässen leicht ermittelt werden. Es hat sich nun erwiesen, dass in allen Fällen Kohlensäure sowohl im Serum, als auch in den Blutkörperchen in gelöster und in chemisch gebundener Form enthalten ist und b. dass der normalen Sättigung des Blutes mit Kohlensäure in den Capillaren der Fall der Absorption bei 37 bis 37.5^0 und 50 Mm. Druck entspricht. Unter diesen Verhältnissen ist in den Blutzellen gewiss $\frac{1}{6}$ des gesammten Kohlensäuregehalts des Blutes enthalten, und da diese Menge einerseits ausreicht, um die in der Lunge angeathmete Kohlensäure zu ersetzen, und da von der anderen Seite dieser Theil

Kohlensäure, auf Grund der angeführten Experimente, als aufgelöster, d. h. leicht diffundirbarer, betrachtet werden kann, so ergiebt es sich, dass die Hauptmasse der ausgeathmeten Kohlensäure aus den Blutzellen entnommen wird. Diese Schlussfolgerung giebt leicht über zwei sehr wichtige Thatsachen aus dem Respirationsgebiete Aufschluss: sie erklärt nämlich den leichteren Austritt von Kohlensäure in die Sauerstoffatmosphäre, als in eine Atmosphäre gegen das Hämaglobin indifferenter Gase, oder in einen luftleeren Raum und die Schwächung der chemischen Verbindung des Hämaglobins mit Sauerstoff in den Capillargefässen.

Hr. W. Luginin berichtet über Resultate seiner thermochemischen Untersuchungen einiger Verbindungen aus der Anilingruppe. Er hat gefunden, dass bei der Bildung chlorwasserstoffsaurer Salze der untersuchten Basen folgende Quantitäten Wärme frei werden:

a. wenn die Basen, die Säure und die gebildeten Salze in gelöstem Zustande genommen werden:

des Anilins . . .	7.436	des Parachloranilins	7.198
des Orthochloranilins	6.274	des Paranitroanilins	1.811
des Metachloranilins .	6.606	des Paratoluidins .	7.908

b. wenn die Basen nicht, die Säure und die Salze aber gelöst werden:

des Anilins . . .	7.342	des Parachloranilins	2.808
des Orthochloranilins	5.464	des Paratoluidins .	4.730
des Metachloranilins .	6.025		

Ausserdem hat der Autor thermochemische Erscheinungen, welche das Auflösen der angeführten Basen (mit Ausnahme des Nitroanilins) in Wasser oder Salzsäure begleiten, und die Einwirkung von Wasser auf die Lösung dieser Salze studirt. Alle diese Untersuchungen haben ergeben: a. dass Paratoluidin und Anilin beinahe gleich starke Basen sind; sie entwickeln nämlich bei der Bildung chlorwasserstoffsaurer Salze gleichviel Wärme, wenn mit gelösten Basen operirt wird, und Paratoluidin wird aus seiner Verbindung mit Salzsäure durch Anilin nicht verdrängt. b. Dass bei der Entstehung chlorwasserstoffsaurer Salze der Monochloraniline weniger Wärme entwickelt wird, als beim Anilin, und verschieden viel bei den verschiedenen Isomeren; c. dass unter diesen am meisten Wärme beim Parachloranilin (gelöste Basen) frei wird und dass diese Base aus ihrer Verbindung mit Salzsäure durch Anilin nicht vollkommen verdrängt wird; d. dass die Substitution eines H im Anilin durch Cl weniger Einfluss auf die Quantität der bei der Bildung chlorwasserstoffsaurer Salze frei werdenden Wärme auszuüben scheint, als eine Ersetzung desselben durch NO_2. Uebrigens beruht diese letzte Schlussfolgerung auf dem Studium nur eines einzigen Nitroanilins und bedarf zu ihrer Bestätigung noch eines Studiums der anderen Isomeren.

Hr. D. Mendelejeff folgert aus den gegenwärtigen Kenntnissen der Gase und Dämpfe den Schluss, dass die lebendige Kraft der Moleküle $\left(\text{d. h. } \frac{m r^2}{2}\right)$ eine beständige Grösse ist, welche weder von der Zusammensetzung, noch dem Gewichte und Drucke abhängt und nur mit der Temperatur wechselt.

Hr. Menschutkin giebt für Hrn. Kern folgendes Verfahren zur Bestimmung von Mangan in Manganeisenlegierungen. 0.05 Gr. Manganeisen werden gepulvert und in 20—25 Cc. Salpetersalzsäure gelöst; die Lösung dampft man zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit H Cl (10 Cc. H Cl und 15 Cc. H_2O) und filtrirt vom $Si\,O_2$ ab. Aus dem eingeengten Filtrat werden Eisen und Mangen durch NH_3 ausgefällt und in einem Platintiegel vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in einer Glasröhre, deren Gewicht bekannt ist, circa 20 Minuten im Wasserstoffstrome erhitzt. Nach erfolgter Reduction des Eisens leitet man durch die Röhre Cl hindurch und erwärmt dieselbe nachdem $Fe_2\,Cl_6$ sich verflüchtigt hat, in einem Luftstrome. Die nun $Mn_3\,O_4$ enthaltene Röhre wird abermals gewogen. 10 Analysen haben gezeigt, dass die Differenz in der Bestimmung des Mangans nach dieser und den anderen Methoden zwischen 0.04 und 0.11 pCt. variirt.

Hr. Beilstein theilt mit, dass nach den Untersuchungen von S. Stempnewsky bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf eine Lösung von $CO_3\,K_2$, ausser Glycol, Vinylbromür entsteht, dass wässerige Kalilauge $C_2\,H_4\,Br_2$ vollkommen in $C_2\,H_3\,B_2$ und H Br zersetzt und dass $C_2\,H_4\,Br_2$ auch mit einer Sodalösung Glycol liefert.

---

253. R. Gnehm, aus Zürich, den 16. Mai.

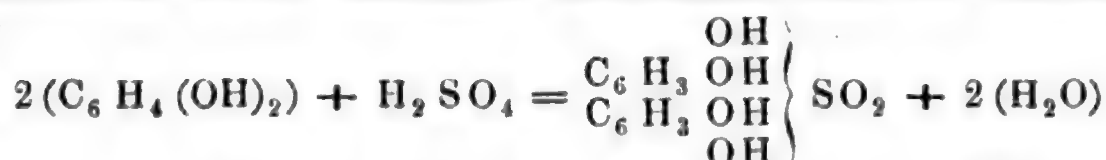
Aus der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 22. Januar ist noch ein Vortrag des Hrn. Annaheim mitzutheilen:

Ueber die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Resorcin.

In diesen Ber. (VI, 1306 und IX, 622) wurde früher Mittheilung gemacht über die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Phenol und Kresol im Verhältniss von 1 Molekül Säure auf 2 Molekül der aromatischen Verbreitung. Im ersten Fall entstand Oxysulfobenzid, im zweiten ein sich in Eisessig mit fuchsinrother Farbe lösender Körper, der aber bis jetzt noch nicht näher untersucht ist.

Es schin von Interesse, dieselbe Reaction auch auf ein Dihydroxylderivat z. B. Resorcin anzuwenden, um womöglich ein Diresorcin-

sulfon zu erhalten. Zu dem Zwecke wurden 22 Gr. gepulvertes Resorcin mit 9.8 Gr. rauchender Schwefelsäure nach der Gleichung:



$$2(C_6H_4(OH)_2) + H_2SO_4 = \begin{matrix} & OH \\ C_6H_3 & OH \\ C_6H_3 & OH \\ & OH \end{matrix} \Bigg\} SO_2 + 2(H_2O)$$

übergossen und 1—2 Stunden auf dem Oelbad bei 120—130° erhitzt.

Nach kurzer Zeit nimmt die Masse eine tiefrothe Färbung an, und verwandelt sich endlich in eine zähe, beim Erkalten festwerdende Masse von grün-metallischem Reflex. Kocht man mit Wasser aus, so bleibt der grösste Theil als harzartiger Körper ungelöst zurück. Dieser Rückstand ist in Weingeist, Eisessig und Alkalien mit rother Farbe löslich. Die Lösungen, namentlich die ammoniakalische, zeigen prachtvolle Fluorescenz, ähnlich dem Fluorescin. Aus der weingeistigen Lösung lässt sich der rothe Farbstoff durch Wasser, aus der alkalischen durch verdünnte Säure wieder abscheiden.

Durch Einwirkung von Brom und Jod entstehen Verbindungen, welche ebenfalls noch fluoresciren.

Was nun die Zusammensetzung des neuen Körpers anbetrifft, so erweisen sich alle bis jetzt dargestellten und durch wiederholte Fällung gereinigten Proben als schwefelhaltig; eine Thatsache, die einstweilen zu Gunsten der Existenz eines Diresorcinsulfons spricht. Quantitative Bestimmungen wurden bis jetzt nicht gemacht.

Hr. Annaheim glaubt durch Weiterführung der angedeuteten Untersuchung den HH. Piccard und Humbert (Berichte IX, 1479) kaum zu nahe zu treten, indem jene mit ganz anderen Gewichtsverhältnissen arbeiten und in ihrer Arbeit ganz besonders hervorheben, dass bei der Einwirkung von 10 Th. Schwefelsäure auf 1 Resorcin die Reaction „beinahe ohne Färbung“ verlaufe.

Hr. J. Berger stellte im Laboratorium des Hrn. V. Meyer einige Versuche an, um die Kenntnisse der schwefelhaltigen Derivate des Cymols zu vervollständigen.

Cymolsulfamid $C_{10}H_{13}$ --- SO_2 --- NH_2, erhalten durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Cymolsulfochlorid bei 120—140°, bildet weisse, kleine Blättchen, die aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt constant 110° C.

	Berechnet.	Gefunden.
N	6.57	6.40

Cymolsulfamidsilber $C_{10}H_{13}SO_2NHAg$ entsteht durch Lösen des Sulfamids in kochendem Wasser und Zufügen von 1 Mol. ebenfalls in heissem Wasser gelösten Silberacetats als weisser Niederschlag.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	33.75	33.98

Cymolsulfinsäure $C_{10}H_{13}SO_2H$ wurden nach der von Otto und Schiller für die Bereitung der Sulfinsäuren angegebenen Methode bereitet, indem man Cymolsulfinchlorid mit Wasser und Zinkstaub gelinde erwärmte. Das Zinksalz wurde in bekannter Weise in das Natriumsalz übergeführt, letzteres mit Salzsäure zersetzt und die freie Säure durch Ausschütteln mit Aether als ein hellgelber, in Wasser wenig löslicher Syrup erhalten. Dieser in der nöthigen Menge Ammoniak gelöst, gab folgende Fällungsreactionen:

Mit	$CuSO_4$ . . .	hellgrüner Niederschlag
-	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	weisser -
-	$AgNO_3$ . . .	weisser -
-	$Co(NO_3)_2$ . .	röthlicher -
-	$CdSO_4$ . . .	gelblichweisser -

Silbersalz $C_{10}H_{13}SO_2Ag$. Der durch Fällung erhaltene, weisse Niederschlag wurde im Wasserbade getrocknet. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	35.41	35.88

Kupfersalz $(C_{10}H_{13}SO_2)_2Cu$. Desgleichen bei 100° getrocknet.

	Berechnet.	Gefunden.
Cu	13.86	13.81

Das Bleisalz $(C_{10}H_{13}SO_2)_2Pb$, durch Fällen des gelösten Ammonsalzes mit Bleizuckerlösung als farbloser Niederschlag erhalten und im Wasserbade und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet, ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Pb	34.44	34.60

Das Kaliumsalz wurde bereitet durch Vermischen äquivalenter Mengen der freien Säure und reiner, in Wasser gelöster Pottasche. Die Lösung schied bei der Verdunstung farblose Krystalle ab, die zwischen Fliesspapier gepresst und dann lufttrocken analysirt wurden. Seine Zusammensetzung ist:

$$C_{10}H_{13}SO_2K + 3\tfrac{1}{2}H_2O;$$

die Wasserbestimmung geschah durch vorsichtiges Erhitzen auf 140° bis 170°.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	21.07	20.95

Das entwässerte Salz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
K	16.52	17.05

Ester der Sulfinsäure konnten nicht rein erhalten. Das Silbersalz gab mit Jodäthyl und normalem Jodpropyl syrupöse Produkte, die nicht ohne Zersetzung destillirbar sind.

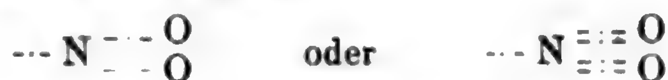
Hr. V. Meyer hat die in der kürzlich publicirten Abhandlung Ladenburg's „über Ammoniumverbindungen" mitgetheilten Versuche wiederholt, ist indessen zu völlig andern Ergebnissen gelangt. Die daselbst behauptete Verschiedenheit im Verhalten der Verbindungen $(NC_2H_5)_3 + C_7H_7J$ und $N(C_2H_5)_2C_7H_7 + C_2H_5J$ gegen Jodwasserstoff bestätigte sich in keiner Weise. (Cfr. diese Ber. X, 964).

Hr. W. Knecht beschäftigt sich im Laboratorium des Hrn. V. Meyer mit der Ermittelung der Dampfdichte einer Reihe von Körpern, über deren Molekulargewichte bisher gewisse Zweifel bestehen. Um zunächst die Isomerie der beiden Reihen organischer Cyanüre weiter zu beleuchten, schien es erwünscht, für einen Vertreter aus der Klasse der sogenannten Isocyanüre (Carbylamine) das Molekulargewicht festzustellen, und so den bekanntlich s. Z. gegen die Formel R---N==C== erhobenen Einwand, die Carbylamine möchten Polymere der Nitrile sein, zu prüfen. Hr. Knecht wählte für den Versuch das Isopropylcarbylamin, welches sich, nach den Angaben Gautier's, besonders leicht und im Zustande der Reinheit erhalten lässt. Der Versuch ergab:

	Berechnet für C_3H_7NC	Gefunden. I.	II.	III.
Dampfdichte:	2.38	2.42	2.64	2.38

Zu weiteren Versuchen gaben zunächst gewisse Eigenthümlichkeiten im Verhalten der Nitrosoverbindungen Anlass. Es ist auffallend, dass die Nitrosokörper im Allgemeinen viel weniger beständig sind als die entsprechenden Nitrokörper, obwohl die einfachere Constitution der Nitrosogruppe:

gegenüber der der Nitrogruppe:



das Umgekehrte erwarten liesse. Dieser Umstand würde, falls die Nitrosokörper ein höheres Molekulargewicht besässen, wenig auffallend erscheinen. Es ist ferner der Einfluss, den eine eintretende Nitrosogruppe auf die Flüchtigkeit einer organischen Substanz ausübt, ein sehr verschiedener. Denn während z. B. der Weingeist durch den Eintritt von NO an Stelle von H eine Siedepunktsdepression von 62° C. erleidet [C_2H_5OH Siedep. 78°, C_2H_5---O---NO Siedep. 16°], kocht umgekehrt das Diaethylnitrosamin (S. P. 177°) um nicht weniger als 120° C. höher als das Diaethylamin (S. P. 57°), von dem es sich ebenfalls durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch NO ableitet. Die hierdurch nahe gelegte Vermuthung, dass die Nitrosamine ein höheres Molekulargewicht besitzen könnten, bestätigte sich nicht. Die von Hrn. Knecht ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergaben nämlich:

	Berechnet für $N(C_2H_5)_2NO$	Gefunden. I.	II.
Dampfdichte:	3.53	3.36	3.35

Hr. Knecht ist mit weiteren Versuchen in ähnlicher Richtung beschäftigt.

Hr. Weith hat gelegentlich der Untersuchung des Harns eines Patienten, der Salicin genommen hatte, beobachtet, dass nicht unbeträchtliche Mengen dieses Glucosides unverändert in den Harn übergehen, während allerdings andererseits sich das Vorhandensein von Salicylsäure leicht constatiren liess.

---

254. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Dingler's polytechnisches Journal.

Bd. 224, Heft 2.

Fischer, Ferd. Ueber die Herstellung von Eis. S. 165.
Kältemischungen S. 165. Verdunstungskälte S. 166. Kropf's verbesserte Carré'sche Ammoniak-Eismaschine mit Absorption S. 169. Linde's Ammoniak-Eismaschine mit Compression S. 172. Kälte durch Expansion S. 174. Windhausen's neueste Luft-Eismaschine S. 174.

Peterson, Heinr. Ueber fabrikmässige Gewinnung von Lithium und seiner Begleiter Rubidium und Cäsium aus dem Lepidolith. S. 176.

Clerc's Zinkhohofen. S. 176.

Bulk's Scheidetrichter. S. 188.

Michaëlis, W. Zur Werthstellung des Cementes. S. 188.

Thörner, W. Apparat zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume. S. 193.

Lunge, W. Notizen aus der Soda-Industrie. S. 195.
Kingzett's Abhandlung über Geschichte, Producte und Processe der Soda-Industrie S. 195. Zur Schwefelsäurefabrikation S. 196. Down's Verfahren zur Reinigung des Kupfers von Arsenik S. 197. Verwerthung des Natriumsulfates S. 198. Sulfat- und Sodadarstellung: Mactear's Verbesserung in der Arbeit mit rotirenden Sodaöfen und dessen Verwerthung der „gelben Laugen" S. 201.

Gohren, Th. von und Godeffroy, R. Ueber Kunstbutter. S. 204.

Wittstein, G. C. Ueber Zinkvitriol, welcher Magnesia, und über metallisches Zink, welches Magnesium und Aluminium enthält. S. 208.

Goppelsröder, Friedr. Elektrochemische Studien über die Benzolderivate. (Schluss.) S. 209.
XI. Ueberführung des Anthrachinons in Alizarin durch Elektrolyse eines Gemisches von Anthrachinon und Aetzkali S. 209. Theoretische Betrachtungen S. 213. Schlussbemerkung S. 215.

Re, G. Ueber Photolithographie. S. 216.

Langer, Th. Die Wasserfrage in der Brauerei. S. 217.

II. Monatsberichte der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften.

Sept., Oct., Nov. 1876.

Rammelsberg. Ueber die Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze. S. 537.

Derselbe. Ueber die Zusammensetzung des Nephelins. S. 695.

III. Comptes rendus.

No. 17, 18, 19.

Chevreul, E. Sur un phénomène de l'insolation de l'oeil qui n'a point encore été expliqué. P. 895.
Pasteur et Joubert. Etude sur la maladie charbonneuse. P. 900.
Planté, G. Lumière électrosilicique. P. 914.
Mercier. Sur un procédé de solidification du sulfure de carbone. P. 916.
Troost et Hautefeuille. Sur les corps composés susceptibles de se produire à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète. P. 946.
Ducla. Procédé de préparation industrielle de sels d'alumine purs. P. 949.
Étard, A. Sur les acétones monochlorées.. P. 951.
Feltz, V. Experiences démontrant que la septicité du sang putréfié tient aux ferments figurés. P. 953.
Müntz, A. Sur la fixation du tannin par les tissus végétaux. P. 955.
Merget, A. Sur les échanges gazeux entre les plantes et l'atmosphère. Réponse aux observations critiques de Barthélemy. P. 957.
Déhérain, P. P. et Vesque, J. Recherches sur l'absorption et l'emission des gaz par les racines. P. 959.
Wurtz, Ad. Recherches sur la loi d'Avogrado et d'Ampère. P. 977.
Fremy, E. Recherches chimiques sur la matière verte de feuilles. P. 983.
Trécul, A. Changement de couleur de la chlorophylle; son passage à la couleur rouge ou orangée. P. 989.
Lescoeur, H. Sur les acétates acides. P. 1029.
Demarçay. Sur quelques dérivés de l'éther acétylacétique. P. 1032.
Phipson, T. L. Sur l'acide nitrosalicique. P. 1034.
Lechartier, G. et Bellamy, F. Action des vapeurs toxiques et antiseptiques sur la fermentation des fruits. P. 1035.
Gayon, U. Action des vapeurs toxiques et antiseptiques sur la fermentation des fruits. P. 1036.
Smith, L. Sur deux nouveaux niobates. P. 1036.

IV. Atti della R. Accademia dei Lincei.

Trasunti fasc. 5; Aprile 1877.

Schiff. Intorno alle supposte costituzioni dell' acido trigenico. P. 143.
Paterno e Oglialoro. Sopra un nuovo acido estratto dalla Lecanora atra. P. 145.
Id. Id. Nuove ricerche sulla picrotossina. P. 148.
Dal Sie. Della Materia grassa somministrata dalla Vateria Indica o sego di Piney. P. 150.

V. Bulletin de la Société chimique de Paris.

No. 8, 9.

Berthelot. Sur la réaction entre l'azote et l'eau. P. 338.
Berthelot. Consitution des sels et des acides dissous. P. 338.
Berthelot. Influence de la pression sur les phénomènes chimiques. P. 347.
Reboul, E. et Bourgoin, Edme. Transformation de l'acide pyrotartique normal en acide dibromopyrotartrique et en acide dibromosuccinique. P. 348.
Terreil, A. Des métaux qui accompagnent le fer. P. 350.
Clermont, Ph. de et Guiot, H. Sur le sulfure de manganèse. P. 353.
Carleson, J.-A. Sur quelques amides des acides naphtylsulfureux. P. 360.
Erkstrand, A.-G. Sur les acides rétène-sulfureux. P. 361.
Ahlén, J.-E. Sur quelques combinaisons du cyanure mercurique avec les chlorures de métaux terreux. P. 365.
Petterson, Otto. Sur les volumes moléculaires des sels isomorphes. P. 366.
Goppelsröder, Fr. Sur la réduction du noir d'aniline et sur son changement en colorant rose. P. 386.

Bourgoin, Edme. Transformation de l'acide pyrotartrique ordinaire en brombydrate d'éthylène tribromé. P. 395.
Truelle, A. Note sur le dosage des sucres et de l'acidité contenus dans 37 variétés de pommes à couteau et 6 espèces á cidre. P. 398.
Atterberg, A. Sur les dérivés de la naphtaline dinitrée α et β. P. 405.
Atterberge, A. Sur la constitution des dérivés α de la naphtaline. P. 409.

VI. Journal of the Chemical Society.

April.

Carnelley, Thomas. On High Melting Points, with special reference to those of Me allic Salts. Parts II and III. P. 365.
Perkin, W. H. On the Formation of Coumarin and of Cinnamic and other analogous Acids from the Aromatic Aldehydes. P. 388.
Hodgkinson, W. R. and Sorby, H. C. Pigmentum nigrum, the Black Colouring Matter of Hair and Feathers. P. 427.
Bischof, G. I. On the Corrosion of Lead by Water. P. 428.

VII. Gazzetta chimica italiana.

Jast. IV. e V.

Pisati, G. Elasticità dei metalli a diverse temperature. P. 173.
Paternò, E. e Oglialoro, A. Sopra un nuovo acido, estratto dalla Lecanora atra. P. 189.
Id. Id. Nuove ricerche sulla picrotossina. P. 193.
Schiff, Roberto. Intorno alla costituzione del cloralammonio e dell' aldeidato di ammonio. P. 197.
Fileti, M. e Schiff, R., Sulla costituzione della cianamide. P. 204.
Cugini, G. Sulla materia colorante del Boletus luridus L. P. 209.
Cossa, A. Sul fluoruro di magnesio P. 212.
De Negri, A. e G. Sulla materia colorante della Velella Limbosa L. P. 219.
Cresti, L. Di un processo facile per iscoprire minime quantità di rame. P. 220.
Parodi, G. e Mascazzini, A. Sulla determinazione dello zinco e del plombo dai loro minerali e prodotti di arte mediante l'elettrolisi. P. 222.
Sestini, F. Apparato portatile per l'analisi volumetrica. P. 225.
Andrews. Sulle propietà fisiche della materia allo stato liquido ed allo stato gassoso sotto varie condizioni di temperatura e di pressione. P. 226.
Assozione Britannica pel progresso delle Scienze. Congresso di Glasgow Sezione di chimica. P. 231.

VIII. Maandblad voor Naturwetenschappen.

7° Jrg. No. 6.

Ariens-Kappers, J. Jets over den Kristalvorm van het keukenzout.
van der Burg, E. A. Kopersulphaat als herkenningsmiddel van ammonia.
Gunning, J. W. Jets over zuurstof-vrije gassen.
Dibbits, H. C. Jets over de verdichting van lucht en waaterdamp aan de oppervlakte van glas.
Dibbits, H. C. Oplosbaarheid van baryumcarbonaat in water.

IX. The American Chemist.

(No. 7 and 8.)

The American Chemical Society:
I. Proceedings, Regular Meeting, Feb. 1, 1877. P. 285.
II. Description of an Apparatus for Obtaining Distilled Water from the Service Steam. By Prof. Chas. E. Munroe. P. 285.
III. The Estimation of Manganese as Pyrophosphate. By Prof. Chas. E. Munroe. P. 287.

Berichtigungen.

Heft 7, Seite 704, Zeile 6 v. u. lies: „$(CH_3)_2$ C:::CH . OC_2H_5“ statt „$(CH_3)_2$ CH:::CH . OC_2H_5“.
- - 708, - 14 v. u. lies: „68°.5“ statt „68°.6“.
- - 712, - 8 v. o. lies: „Kaliumcyanid“ statt „Kaliumcyamid“.
- - 713, - 4 v. o. lies: „Antheil von 120°“ statt „von 120 Antheil“.
- - 713, - 11 v. o. lies: „ein Uebergang des Hexahydroisoxylols zu Isoxylol vermittelst Brom oder Jod nicht“ statt „ein Uebergang nicht“.
- - 714, - 8 v. o. lies: „als“ statt „also“.
- 8, - 827, - 5 v. u. lies: „man“ statt „wenn“.
- - 827, - 3 v. u. lies: „1773“ statt „0.773“.
- - 828, - 13 v. o. lies: „die“ statt „eine“.
- - 828, - 19 v. u. lies: „+ 56“ statt „+ 1773“.
- - 828, Zwischen Zeile 18 und 19 v. u. ist einzuschalten: „Drehungsconstante der Dextrose = 1773“.
- - 828, - 17 v. u. lies: „2716.4“ statt „2616.4“.
- - 828, - 16 v. u. lies: „Gemengen“ statt „Mangan“.
- - 828, - 12 v. u. lies: „53.1“ statt „51.1“.
- - 828, - 3 v. u. lies: „specifischen“ statt „verschiedenen“.
- - 829, - 19 v. u. lies: „der“ statt „ein“.
- - 829, - 18 v. u. ist hinter „100 Mm.“ „langer Röhre“ einzuschalten.
- - 830, - 3 v. o. lies: „Vegetationsperioden“ statt „Vegetationsprodukten“.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Mai 1877.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 28. Mai 1877.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende erinnert daran, dass der Vorstand in seiner Sitzung am 5. November v. J. eingehend die zur Constituirung einer Commission für die Ausführung der Denkmale Liebig's in München und Giessen nöthigen Schritte erörtert habe und dass man schliesslich hinsichtlich eines bei dem General-Comité zu befürwortenden Wahlmodus dieser Commission übereingekommen sei.

Die Gesellschaft werde heute mit Genugthuung vernehmen, dass der Vorschlag des Vorstandes nicht nur die Billigung des Münchener Local-Comités gefunden habe, sondern mit einer an Stimmeneinhelligkeit grenzenden Majorität auch von den Mitgliedern des General-Comités angenommen worden sei. Vor der Wahl hätte jedoch das Münchener Local-Comité mit dem Vorstande eine Instruction für die Geschäftsführung der Executiv-Commission vereinbart, von welcher die Versammlung mit Interesse Kenntniss nehmen werde. Sie laute wie folgt:

Instruction für die Geschäftsführung der Executiv-Commission.

Art. 1. Die Executiv-Commission des Liebig-Denkmal-Comités besteht aus sieben Mitgliedern, von denen je zwei von dem Münchener Local-Comité und dem Vorstande der chemischen Gesellschaft in Berlin und eines von dem Giessener Local-Comité gewählt werden, und zwei nämlich die Herren Geheimräthe von Fehling in Stuttgart und Kekulé in Bonn bereits gemeinschaftlich gewählt worden sind.

Die Commission wählt sich einen Vorsitzenden, einen Schriftführer und einen Schatzmeister und zwar mit absoluter Stimmenmehrheit.

Art. 2. Tritt eines der Mitglieder der Executiv-Commission aus, so wird sofort an Stelle desselben ein neues Mitglied gewählt. Diese Wahl hat durch das Münchener Comité zu geschehen, wenn eines der von diesem in die Executiv-Commission berufenen Mitglieder ausscheidet, durch den Vorstand der chemischen Gesellschaft in Berlin,

wenn eines der von ihm berufenen Mitglieder ausscheidet, und durch das Comité in Giessen, wenn dessen Vertreter austritt.

In den übrigen Fällen eines Austrittes wählen die in der Executiv-Commission verbliebenen Mitglieder den Nachfolger.

Bis zur Wiederergänzung der Executiv-Commission ist dieselbe nur zur Erledigung der laufenden Geschäfte berechtigt.

Art. 3. Die Executiv-Commission ist zur Erhebung der gesammelten Gelder, sowie zur Verfügung über dieselben berechtigt und soll der Vorsitzende dieser Commission im Namen derselben den Bankhäusern, in deren Händen sich die gesammelten Gelder befinden, Vollmacht zur Veräusserung der angekauften Werthpapiere geben und schliesslich Decharge ertheilen.

Die Executiv-Commission wird beauftragt und verpflichtet sich, die Denkmalangelegenheit vollkommen durchzuführen. Sie wird hierbei nach ihrem besten Ermessen verfahren, ist aber an folgende Bestimmungen gebunden.

Art. 4. Die eingegangenen Sammelgelder sind zu einem Liebig-Denkmal in München zu verwenden. Dieses Denkmal ist auf dem von der Stadt München hierzu zur Verfügung gestellten Platze zu errichten.

Von den erzielten Geldern wird jedoch eine Summe von 25 000 M. zu dem Zwecke abgezweigt, damit aus diesen Mitteln, sowie aus den von diesen 25 000 M. vom 1. Juli 1876 ab anfallenden Zinsen ein zweites Liebig-Denkmal in Giessen errichtet werde.

Die Executiv-Commission ist berechtigt zum Zwecke der Errichtung des Denkmals in Giessen die für München bestimmten Modelle nochmals abformen zu lassen.

Art. 5. Zur Einsendung von Entwürfen zu dem in München zu errichtenden Denkmale ist eine Concurrenz zu eröffnen.

Diese Concurrenz kann eine allgemeine oder eine beschränkte sein.

Ueber die eingelaufenen Concurrenz-Entwürfe hat eine von der Executiv-Commission zu berufende Jury, welche aus mindestens elf Mitgliedern bestehen soll, zu entscheiden.

Die Entwürfe sind sowohl in Berlin als in München öffentlich auszustellen.

Die Jury hat in München zusammenzutreten und daselbst die Concurrenzarbeiten zu berathen, sowie ihr Urtheil abzugeben. Die Jury wählt selbst ihren Vorsitzenden und ihren Schriftführer.

Die endgiltige Entscheidung hat auf Grund der Gutachten der Jury die Executiv-Commission zu treffen.

Art. 6. Die Executiv-Commission giebt sich selbst ihre Geschäftsordnung.

Sie erledigt die einer Beschlussfassung unterliegenden Angelegenheiten schriftlich oder mündlich durch Stimmenmehrheit.

Wenn drei Mitglieder der Executiv-Commission einen Zusammentritt beantragen, so muss dem Antrage entsprochen werden.

Für alle Fälle muss die Executiv-Commission zur Wahl des Denkmalmodelles in München zusammentreten.

Für die mündliche Fassung von Beschlüssen ist es nothwendig, dass alle Mitglieder der Executiv-Commission eingeladen und wenigstens fünf derselben erschienen sind. Solche Beschlüsse sollen jedoch nur dann gültig sein, wenn sie von einer Majorität von mindestens vier Stimmen gefasst worden sind.

Art. 7. Die Mitglieder der Executiv-Commission verrichten ihr Mandat unentgeltlich; doch wird ihnen der nothwendige Reiseaufwand aus Mitteln des Denkmalfonds vergütet.

Art. 8. Zur Prüfung der Rechnung und zur Ertheilung der Decharge am Schlusse der Geschäftsführung der Executiv-Comission werden drei Revisoren je einer von dem Vorstande der deutschen chemischen Gesellschaft und den Local-Comités zu München und Giessen erwählt. Der von den Revisoren erstattete Bericht soll dem wesentlichen Inhalt nach den Mitgliedern des General-Comités mitgetheilt und ausserdem in zwölf gelesenen Zeitungen veröffentlicht werden.

Aus der im Sinne dieser Instruction vollzogenen Wahl sei eine aus den HH. Erhardt in München, H. v. Fehling in Stuttgart, A. W. Hofmann in Berlin, A. Kekulé in Bonn, C. Scheibler in Berlin, J. Volhard in München und H. Will in Giessen bestehende Executiv-Commission hervorgegangen. Diese Commission habe Hrn. Volhard zum Schriftführer, Hrn. Scheibler zum Schatzmeister erwählt; er selber sei mit dem Vorsitze betraut worden. Die Commission sei bereits zum Entwurfe eines Ausschreibens an die Künstler in Berathung getreten, deren Wortlaut der Gesellschaft später mitgetheilt werden solle. Für heute wolle er nur noch die Höhe der Summe angeben, welche der Executiv-Commission für die Lösung ihrer Aufgabe zur Verfügung stehe. Nach einer Mittheilung des Hrn. R. Oldenbourg in München vom 24. Mai betragen die in München bei den HH. Guggenheimer & Co., Merck, Christian & Co., sowie Hrn. R. Oldenbourg eingegangenen Summen M. 37 954.80, zu denen noch M. 880.11 Zinsen hinzuzurechnen sind, so dass M. 38 834.91 in München verfügbar sind. Von der bei dem Bankhause Robert Warschauer & Co. eingegangenen Summe ist laut Mittheilung vom 27. Mai die Summe von M. 101 100 in Ost-Preussischen 4½ Pfandbriefen angelegt und ein Baarbestand von M. 258.38 in Kasse. Der Instruction für die Executiv-Commission entsprechend sind von dieser Summe M. 25 000 (mit Zinsen vom 1. Juli 1876) für das Denk-

mal in Giessen abgezweigt worden, welche in Ost-Preussischen Pfandbriefen angelegt, die Summe von M. 26 900 repräsentiren, während M. 92.80 in Kasse verbleiben. Für das Denkmal in München sind also in Berlin M. 76 200 Ost-Preussische Pfandbriefe und M. 165.58 baar zur Verfügung.

Die Buchung und Verwaltung dieser erheblichen Summen sei keine Sinecure gewesen; und Alle, die ein Interesse an der Denkmal-Angelegenheit nehmen, seien daher den genannten Bankhäusern zu bestem Danke verbunden. Ihm, dem Vorsitzenden, sei es bei dieser Gelegenheit eine angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrath Robert Warschauer, sowie dessen Geschäftsführer, Hrn. Alexander, mit denen er nunmehr als Vertreter der Gesellschaft seit mehr als vier Jahren in dieser Angelegenheit verkehrt habe, noch besonders zu danken. Durch die umsichtige Sorgfalt, welche diese Herren der Aufgabe vom ersten Anfange an gewidmet hätten, zumal aber auch durch das urbane Wohlwollen, mit welchem dieselben mancherlei Verwickelungen, wie sie bei einem so umfangreichen Geschäft nicht ausbleiben, in befriedigender Weise beseitigt hätten, sei der glückliche Erfolg der Denkmal-Sammlung nicht wenig gefördert worden.

Schliesslich wolle er nicht unerwähnt lassen, dass auch die Sammlung der zur Beschaffung eines würdigen Piedestals für das Giessener Monument noch nöthigen Fonds einen erfreulichen Fortgang nehme. Das Comité, welches in Folge der von dem Vorstande der chemischen Gesellschaft für die Errichtung dieses Denkmals gemachten Anstrengungen in Giessen unter dem Vorsitze von Prof. H. Will, Liebig's Nachfolger, zusammengetreten sei, habe seine Thätigkeit soeben erst begonnen. Gleichwohl belaufe sich, laut einer Mittheilung des Hrn. A. Ricker, des Schriftführers und Schatzmeisters des dortigen Comités, die eingegangene Summe bereits auf M. 3 602, von denen M. 3 500 verzinslich angelegt seien.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Konrad Lauge in Opladen;

Heinrich Tykociner, Tübingen, Wilhelm-Str. 2;

B. v. Kurdwanowski, Berlin, Laborat. d. Gewerbe-Akad., Kloster-Strasse 36;

Paul Sieg, Berlin NW., Georgen-Str. 34—36;

Dr. Wilhelm Möslinger, Breslau, Schweidnitzer-Str. 40;

David Bendix, London E, Prince Regent Wharf, Victoria-Docks;

J. Boas Boasson, per Adr.: Renard Villet & Bunand, Lyon;

Prof. J. J. Jewett, Tokio, Suroga Dai Nr. 12, Nischi Kobai Cho (Japan).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Carl Schall,
Julius Rohde,
Carl Stünckel,
Alfred Deutsch,
Charles J. Bell,
} Berlin, NW. Georgen-Str. 34—36 (durch Eug. Sell und F. Tiemann);

Ludwig Landsberg,
Friedrich Grünling,
Eduard Posen,
Julius Denzel,
Oscar Schlieper,
} Strassburg, i. Els. Chem. Univ.-Laborat. (durch R. Fittig und F. Tiemann);

Wilhelm Hennis, per Adr.: Günther Wagner's Farben-Fabrik, Hannover, Engelbosnerdamm 67 (durch E. Busse und H. Precht);

Carl von Bohnhorst, Assistent, Lissabon, Instituto Industrial,
Prof. Magin Bonet, Madrid, Calle Cabeza 24,
} (durch Th. Schuchardt und Eug. Sell);

James J. Offord, Norwich (durch T. Archbold und E. Schering).

Herr Tiemann bemerkt, dass in dem Protocoll der Sitzung vom 23. April als Vorschlagende des Herrn Raphael Meldola 21 John Street, Bedford Row, London W. C. durch einen Irrthum die Herren G. Auerbach und J. Marzell abgedruckt seien; Herr Meldola werde hierdurch von Neuem durch die Herren John Spiller und A. W. Hofmann in Vorschlag gebracht.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

A. Oppenheim. Allgemeiner Ueberblick über die internationale Ausstellung für Gesundheitspflege und Rettungswesen zu Brüssel. Sep.-Abdr. Braunschweig 1877. (Vom Verf.).

Wladimir P. Klobukowski. Ueber die Constitution der Rufigallussäure und über einige Derivate derselben. — Zur Kenntniss des Azonaphtalins. Berlin 1877. Inaug-Dissert. (Vom Verf.).

Allgemeine Chemikerzeitung, No. 22.

Der Naturforscher, No. 19, 20, 21.

Im Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 187, Heft 1.

Centralblatt für Agriculturchemie. Heft 5. Mai.

Chemisches Centralblatt, No. 19, 20.

Deutsche Industriezeitung, No. 20, 21.

Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. Jahrg. 1875/76.

Journal für praktische Chemie, Heft 6, 7.

Monatsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Januar 1877.

E. Jacobsen's chemisch-technisches Repertorium. 1875. Zweites Halbjahr.

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, V. Heft, Mai.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, No. 7.
Archives des sciences physiques et naturelles, Genève; No. 282, Avril.
Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg. No. 8.
Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 10.
Bulletin de la Société industrielle de Rouen. No. 2, Mars et Avril.
Chemical News, No. 912, 913.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, No. 4.
Revue scientifique, No. 47, 48.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, H. 3.
Comptes rendus, No. 19, 20, 21.

Der Schriftführer: Eug. Sell.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

255. Victor Meyer u. C. Petri: Notiz über das Aeterpen.

(Eingegangen am 25. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Im vorigen Jahre haben Spitzer und der Eine von uns[1]) einen schön krystallisirten Kohlenwasserstoff beschrieben, welcher aus dem Campherchlorid $C_{10}H_{15}Cl$ bei Einwirkung von Jodäthyl und Natrium erhalten war, und welchem nach seiner Entstehungsweise und den Ergebnissen der Analyse die Formel $C_{10}H_{15}$ --- C_2H_5 und der Name „Aeterpen" (Aethyl-Terpen) beigelegt wurde.

Bei seiner Uebersiedelung nach Wien übernahm Herr Dr. Spitzer die weitere Untersuchung des Aeterpens, während für das hiesige Laboratorium die Einführung anderer Alkoholradicale an Stelle von Chlor in das Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ vorbehalten wurde.

In der Erwartung, ein Propylterpen, $C_{10}H_{15}$ --- C_3H_7, zu erhalten, liessen wir Natrium auf ein Gemisch von $C_{10}H_{15}Cl$ und normalem Propyljodid einwirken, und waren erstaunt, bei dieser Reaction, neben flüssigen Produkten, wie sie auch bei der Bildung des Aeterpens beobachtet wurden, einen mit dem Aeterpen in jeder Beziehung identischen Körper zu erhalten. Es war hiernach anzunehmen dass bei der Bildung des Aeterpens das Jodäthyl oder Jodpropyl nicht mitgewirkt habe und dass die dem Kohlenwasserstoff s. Z. gegebene Formel unrichtig sei. Dies bestätigte die Dampfdichtebestimmung des mittelst Jodpropyl erhaltenen Produktes, welche für die Formel $C_{10}H_{16}$ sprechende Zahlen gab:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$.	Gefunden.
Dampfdichte	4.70	4.54 4.79. 4.73

[1]) Diese Berichte IX, 879.

Für Aethylterpen würde sich die Dichte zu 5.67, für Propylterpen zu 6.15 berechnen. Auf die Dampfdichtebestimmung ist aber im vorliegenden Fall besonders Werth zu legen, da die Analyse zwischen den Formeln $C_{10}H_{16}$ (Terpen) und $C_{12}H_{20}$ (Aeterpen), deren C- und H-Gehalt nur um 0.4 pCt. differiren, nicht zu entscheiden vermag:

	Berechnet für $C_{12}H_{20}$.	Gefunden V. Meyer u. Petri (Körper aus Jodpropyl)	Berechnet für $C_{10}H_{16}$.
C	87.80	87.97	88.23
H	12.20	12.04	11.77
	100.00	100.01	100.00.

Nach all' dem muss angenommen werden, dass das sogenannte Aeterpen eine krystallinische Modification des Terpens ist und aus dem Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ durch Ersetzung von Cl durch H entsteht. Analog entsteht bekanntlich aus trockenem Brombenzol und Natrium ziemlich viel Benzol.

Wie uns Herr Dr. Spitzer freundlichst mittheilt, ist er unabhängig von uns, auf anderem Wege zu dem gleichen Resultate gekommen; derselbe beabsichtigt, die Ergebnisse seiner eingehenden Untersuchungen über den Kohlenwasserstoff demnächst mitzutheilen.

Zürich, Mai 1877.

256. Karl Heumann: Ueber ein Silberultramarin.

(Eingegangen am 25. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Als im Jahre 1874 Unger[1]) angegeben hatte, dass bei der Digestion des blauen Ultramarins mit Silbernitratlösung ein Ultramarin entstehe, welches an Stelle des Natriums Silber enthalte und eine grüne Farbe besitze, prüfte ich alsbald experimentell die Richtigkeit dieser Behauptung und beobachtete in der That jene Farbenveränderung. Nach einigen Wochen zeigte sich indess bei Zuhülfenahme einer Loupe, dass am Boden des Gefässes kleine Blättchen metallischen Silbers abgelagert worden waren, welche sich bald so vermehrten und vergrösserten, dass das Digestionsprodukt auch für das blosse Auge unzweifelhaft als ein Gemenge eines dunkelgrünen Pulvers mit unzähligen Silberflittern erschien.

Diese Beobachtung besprach ich am 16. December 1875 in einer Sitzung der chemischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M., wie aus deren Protocoll zu ersehen ist, und bemerkte dabei, dass in Folge obiger Erkenntniss die weiteren Schlussfolgerungen Unger's wohl in ihrer

[1]) Dingl. pol. J. Bd. 212, S. 232 u. 242.

Grundlage erschüttert seien, da sein grünes Silberultramarin nicht als einheitlicher Körper, sondern als ein metallisches Silber enthaltendes Gemenge angesehen werden müsse. Da bei jener Reaction, wie ich fand, ausser Natrium noch Thonerde, Kieselsäure und Schwefelsäure in Lösung gehen, so konnte auch Unger's Bestimmungsweise des Natriums aus der Gewichtszunahme des Ultramarins nicht als präcis anerkannt werden.

Meine Erfahrungen habe ich damals, weil sie nur Negirendes brachten, nicht noch anderen Orts veröffentlicht; nachdem jedoch neuerdings die Einwirkung des Silbernitrats auf Ultramarin von verschiedenen Chemikern — wenn auch nur flüchtig — geprüft worden war und sich dabei keine übereinstimmenden Resultate ergeben haben, so sehe ich mich veranlasst, über die von mir noch weiterhin ausgeführten Versuche Folgendes mitzutheilen.[1])

Das vorzugsweise verwandte Ultramarinblau, für dessen Uebermittlung ich Hrn. Director R. Hoffmann in Marienberg a. d. Bergstrasse zu bestem Danke verpflichtet bin, gehört der kieselarmen Reihe an. Es wurde ausgewaschen und analysirt.

Hr. Friedr. Mann führte auf meine Veranlassung einige Versuche aus, welche den Austausch des Silbers gegen Ultramarinbestandtheile bei der Digestion des Ultramarins mit vollkommen neutraler Silbernitratlösung bei 100° controliren sollten. Es ergab sich, dass selbst nach 10tägigem Verweilen im Dampfkasten die übermässig vorhandene Silberlösung das Natrium nicht vollständig, aber doch nahezu aus dem Ultramarin ausgezogen hatte. Das Produkt, eine gelbgraue Masse, enthielt stets ein wenig mehr Silber, als der ausgetretenen Natriummenge äquivalent war; doch bin ich überzeugt, dass dies eine Folge mehr nebensächlicher Prozesse ist, welche im Zusammenhang stehen mit dem Auftreten von Thonerde, Kieselsäure und Schwefelsäure in der Lösung. Auch diese Stoffe wurden quantitativ bestimmt.

Je concentrirter die benutzte Silberlösung ist, um so rascher schreitet die Reaction voran, so dass bei kochend gesättigter Lösung die blaue Farbe des Ultramarins alsbald in Dunkelgrün und nach kurzer Zeit in ein gelbliches Grün übergeht. Nunmehr erkannte ich in dem grünen Produkt bei Anwendung eines guten Mikroskops zahlreiche, gelbe Körnchen, welche nebst glänzenden oder grauen Silberpartikeln den noch unveränderten blauen Ultramarinkörnern beigemengt waren. Nach länger fortgesetzter Digestion verschwanden die blauen Körnchen vollständig. Es galt nun den gelben Körper möglichst

[1]) Hr. Jul. Philipp, welcher noch fortdauernd mit Versuchen über die Einwirkung der Metallsalze, insbesondere der Zink- und Kupfersalze auf Ultramarin beschäftigt ist, benachrichtigte mich brieflich, dass er auf meine Mittheilung hin von dem Studium der Einwirkung des Silbernitrats auf Ultramarin bis auf Weiteres Abstand genommen habe.

für sich zu erhalten, was (allerdings mit erheblichem Verlust) durch Abschlämmen erreicht werden konnte; ein anderer Reinigungsprozess bestand darin, dass durch Digestion des graugelben Produkts mit einer Lösung von Jod in Jodkalium die Silberpartikeln, wie unter dem Mikroskop zu beobachten war, in gelbliches Jodsilber verwandelt wurden, welches dann mittelst Cyankaliumlösung aufgelöst werden konnte, ohne dass die gelbe Substanz dem Anscheine nach verändert worden wäre.

Um bei der Digestion des Ultramarins mit Silberlösung durch das Stossen der kochenden Flüssigkeit nicht belästigt zu werden, schloss ich häufig die Materialien in Glasröhren ein, welche auf 120° erhitzt wurden. Nach mehreren Stunden ist die Reaction beendet. Beim Oeffnen der Röhre entweicht etwas Stickoxyd und die vor Beginn der Operation neutral gewesene Flüssigkeit, reagirt nun deutlich sauer. Das Produkt wurde mit kochendem Wasser ausgewaschen und wenn es zur Analyse dienen sollte, nur durch Schlämmen von den Silberpartikeln befreit.

So gereinigt bildet der Körper ein selbst bei stärkster Vergrösserung vollkommen gleichartig erscheinendes Pulver, welches aus intensiv citrongelben, glashellen Körnern besteht. Eine bestimmte Krystallform war nicht wahrzunehmen. Die Analyse der bei 140° bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz bot einige unerwartete Schwierigkeiten und wurde mit Material aus zwei verschiedenen Darstellungen und nach verschiedenen Methoden ausgeführt.

	I.	II.	III.	IV.
Ag	—	48.08	47.89	47.96
Al	9.00	—	9.11	9.21
Na	1.15	—	1.17	0.89
S (Gesammt-)	—	4.68	—	—
S (als Sulfat)	—	—	0.67	—
Si[1]) . . .	—	—	10.46	10.46

Der gelbe Körper wird durch verdünnte Säuren besonders beim Erhitzen leicht zersetzt; dabei scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus, gemengt mit schwarzem Schwefelsilber. Bei Anwendung von Salzsäure befindet sich natürlich alles Silber im Niederschlag, theils als Sulfid, theils als Chlorid. Schwefelwasserstoff-Entwicklung ist durchaus nicht wahrzunehmen, wohl aber schwacher Geruch nach schwefliger Säure. Natronlauge schwärzt die Substanz, indem Kieselsäure, Thonerde und etwas Silberoxyd in Lösung gehen, während ein Gemenge von Schwefelsilber mit Silberoxyd zurückbleibt.

Schon aus vorstehenden Angaben, welche ich mit Leichtigkeit

[1]) Hierunter ist auch das Silicium des als SiO_2 gerechneten sog. Thonrückstandes einbegriffen, dessen Menge sehr gering ist.

nach vielen Richtungen hin vermehren könnte, ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass der beschriebene Körper ein gelbes Silberultramarin darstellt. Die Anwesenheit sehr geringer Mengen mancher Bestandtheile beweist jedoch, dass die Substanz noch nicht als vollkommen chemisch rein anzusehen ist.

Auch grünes Ultramarin liefert, wenngleich schwieriger wie blaues, durch Kochen mit Silbernitratlösung Silberblättchen und durchsichtige gelbe Körner, welche den aus Blau entstandenen — wenigstens äusserlich — völlig gleichen. Dollfus und Goppelsröder[1]) gaben an, dass grünes Ultramarin durch Silberlösung nicht verändert werde; wahrscheinlich liessen sie der Reaction nicht die nöthige Zeit.

Das weitere Studium der Eigenschaften und Reactionen des von mir dargestellten gelben Silberultramarins behalte ich mir vor und es ist ein Hauptzweck obiger Mittheilungen mir die Bearbeitung dieses Thema's zu sichern, denn die Untersuchung jener gemengten, unlöslichen und unkrystallisirbaren Stoffe wird voraussichtlich langwierig und mühevoll sein. Im Hinblick auf bald folgende weitere Publicationen verzichte ich darauf, naheliegende theoretische Schlussfolgerungen jetzt schon auszusprechen.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums.

---

257. A. P. N. Franchimont: Glucose- und Levulose-Derivate.

(Eingegangen am 19. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Obgleich ein Feind von unreifen Mittheilungen sehe ich mich, im Interesse eines meiner Schüler Hrn. J. D. R. Scheffer, zu der folgenden durch die Mittheilung der HH. Hönig und Rosenfeld in dem mir soeben zu Händen gekommenen 8. Heft dieser Berichte S. 871 veranlasst.

Hr. Scheffer hat schon vor einiger Zeit sowohl die Natrium- als die Kaliumverbindung der Glucose und der Levulose auf dieselbe Weise, wie sie die HH. Hönig und Rosenfeld beschreiben, dargestellt und bereits auf diese Verbindungen Alkoholhaloide und Säurechloride einwirken lassen in der Hoffnung, auf diese Weise für eine vergleichende Oxydation der beiden Zuckerarten geeignetes Material zu bekommen.

Da er die erhaltenen Resultate in seiner Dissertation niederzulegen beabsichtigt, wird er aller Wahrscheinlichkeit nach noch vor dem Eintritt der grossen Ferien ausführlicher darüber zu berichten im Stande sein.

Leiden, 17. Mai, 1877.

---

[1]) Dingl. pol. J. Bd. 220, S. 437 u. f.

258. K. Mertens: Vorläufige Notiz über neue Nitroderivate des Dimethylanilins und Bereitung des Dimethylamins.

(Eingegangen am 20. Mai; vorgetr. in d. Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Die Mittheilung des Hrn. A. Weber in diesen Berichten X, S. 760 veranlasst mich folgende Hauptresultate meiner noch nicht ganz zu Ende geführten Arbeit zu veröffentlichen.

Durch Anwendung von verdünnter Salpetersäure in bestimmten Verhältnissen (10 Dimethylanilin, 110 Salpetersäure, 110 Wasser, etwa 6 Stunden sich selbst überlassen) gelang es mir sehr leicht grössere Quantitäten eines besonders aus Benzol prachtvoll krystallisirenden Dinitrodimethylanilins zu gewinnen, das nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein war, den Schmelzpunkt 87° (uncorr.) zeigte und von Kalilauge ganz glatt in reines Dimethylamin und Kalium-α-Dinitrophenol gespalten wurde. Aus 100 Gr. Dimethylanilin erhielt ich vorläufig 18 Gr. reines Dimethylamin, also 48 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das Kaliumsalz wurde analysirt und lieferte mit Säuren genau bei 114° schmelzendes α-Dinitrophenol. Obgleich das salzsaure Salz des α-Dinitrodimethylanilins nur in Lösung (wässrige oder alkoholische) beständig zur sein schien, habe ich grosse, durchscheinende Krystalle von dem Platindoppelsalze erhalten können, die aber nur aus mit Platinchlorid versetzter Salzsäure umzukrystallisiren waren.

Ausser dem genannten Körper entstand zu gleicher Zeit in kleiner Quantität ein isomeres Dinitrodimethylanilin, das, ganz unlöslich in Alkohol, sich in Eisessig und hochsiedenden Benzol löste und bei 240—260° unter Zersetzung schmolz, das aber auch von der stärksten kochenden Kalilauge unangegriffen blieb.

Beide genannten Körper, Dimethylanilin und alle unreinen Rückstände gingen durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure schliesslich in eine weissgelbe, schön krystallisirende Verbindung über, die immer genau bei 127° schmolz, dennoch aber bis jetzt noch keine guten analytischen Zahlen gegeben hat. Sie ist sehr leicht zu bereiten, indem man das Dimethylanilin in concentrirte Schwefelsäure löst und dann in rauchende Salpetersäure giesst. Die Flüssigkeit wird eine kurze Zeit gekocht, bis die ziemlich energische Reaction aufhört; beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von schönen, glänzenden Blättchen. Kalilauge färbt die alkoholische Lösung prachtvoll braunroth; in wässeriger Lösung einwirkend entweicht beim Kochen ein Gemisch von Ammoniak und wahrscheinlich Dimethylamin; in der Lösung bleibt Kaliumpikrat zurück und war ausserdem Kaliumnitrit nachzuweisen. Die Reaction verläuft viel glatter bei der Anwendung von Natriumcarbonat.

Ueber die Resultate der weiteren Untersuchung dieses Körpers und der Reductionsprodukte der beiden Vorigen, hoffe ich bald näher berichten zu können.

Leiden, Universitäts-Laboratorium, 18. Mai 1877.

259. Th. Zincke: Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingegangen am 20. Mai; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

I. Ueber die p-Tolylphenylessigsäure. Von H. Tanisch.

Durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Benzol und Zinkstaub ist es Symons und Zinke[1]) gelungen, die Diphenylessigsäure leicht und in grösserer Menge darzustellen. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, diese Reaction auch auf andere aromatische Kohlenwasserstoffe auszudehnen, um die Homologen der Diphenylessigsäure zu erhalten und die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zur Herstellung aromatischer Biderivate der Essigsäure zu prüfen.

Bei Anwendung von Toluol gelingt die Reaction sehr leicht und man kann ohne Schwierigkeit grössere Mengen von Tolylphenylessigsäure

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 - C_6H_4 \end{matrix}\right\} CH.CO_2H$$

erhalten; ebenso tritt sie bei Anwendung von Xylol oder Cymol ein. Bis jetzt habe ich nur die bei Anwendung von Toluol entstehenden Säuren einem genauerem Studium unterworfen, da mir grade diese Säuren wegen ihrer Beziehung zu den Benzoylbenzoësäuren Interesse zu verdienen scheinen.

Die Tolylphenylessigsäure ist ein Biderivat des Benzols, wie sich dieses sofort aus obiger Formel ergiebt, sie muss also in drei isomeren Modificationen existiren und diese Modificationen werden bei geeigneter Oxydation unter CO_2 Abspaltung in die entsprechenden Benzoylbenzoësäuren übergehen. Es war somit die Möglichkeit geboten, wenn bei der Reaction die Meta-Tolylphenylessigsäure sich bildete, zu der dritten bis jetzt noch nicht beschriebenen Benzoylbezoësäure zu gelangen.

Leider hat der Versuch ein anderes Resultat ergeben; die Reaction zwischen Toluol, Phenylbromessigsäure und Zink verläuft ähnlich wie die zwischen Toluol und Benzylchlorid; in vorwiegender Menge wird das Para, in untergeordneter Menge das Orthoderivat gebildet, während die Metaverbindung unter den Reactionsprodukten in nach-

[1]) Diese Berichte VI, 1188. Ann. Chem. Pharm. 171, 121.

weisbarer Menge fehlt. Die Parasäure konnte mit Hülfe des Kalksalzes oder durch Umkrystallisiren der rohen Säure aus Alkohol in grösseren Quantitäten in reinem Zustand abgeschieden werden, die Orthosäure liess sich dagegen als solche nicht erhalten, ihr Vorhandensein wurde aber aus den Oxydationsprodukten mit Sicherheit nachgewiesen.

Die p-Tolylphenylessigsäure

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 - C_6H_4 \end{matrix}\right\} CH.CO_2H$$

schmilzt bei 115°, in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich und bildet ein aus öligen Tröpfchen bestehendes Sublimat, welches allmälig erstarrt und dann bei 108—110° schmilzt. In kaltem Wasser ist die Säure sehr wenig löslich, etwas leichter wird sie von heissem Wasser gelöst; in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist sie leicht löslich, weniger leicht in Petroleumäther. Aus heissem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in kleinen Tröpfchen ab, die später zu dünnen, gezackten Blättchen erstarren; aus einer Lösung in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff kann sie durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels in schön ausgebildeten fast rechtwinkligen Tafeln erhalten werden.

Die meisten Salze der Säure zeigen kein grosses Krystallisationsbestreben und zur Reinigung der Säure kann nur das schwerlösliche Caliumsalz benutzt werden.

Das Kaliumsalz krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in grossen, klaren monoklinen Tafeln, welche 4 Mol. H_2O enthalten. Das Natriumsalz bildet leicht lösliche Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser; es verwittert beim Liegen an der Luft. Das Bariumsalz ist sehr schlecht charakterisirt und konnte nur in Form einer harzigen Masse erhalten werden. Das Calciumsalz ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich; es kann durch Kochen einer wässrig-alkoholischen Lösung der Säure mit Kalkhydrat oder durch Füllen des Ammonsalzes mit Chlorcalcium dargestellt werden. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt es in feinen glänzenden Nadeln mit 2 Mol. H_2O. Das Blei-Kupfer-Silber und Zinksalz lassen sich wie das Calciumsalz durch Füllung erhalten. Das Bleisalz krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen glänzenden Nadeln; das Kupfer und Zinksalz sind ebenfalls in Alkohol, und noch leichter in Aether-Alkohol löslich, scheiden sich aber in zähen harzigen Tropfen, welche allmälig erstarren, aus. Der Methyläther konnte nur in Form eines dicken Oels erhalten werden; der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in schönen tafelförmigen, bei 34° schmelzenden Krystallen. Das Amid schmelzt bei 151° und krystallisirt aus Alkohol in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die in Wasser löslichen Salze gegen Kohlensäure, sie werden in wässriger Lösung von dieser Säure zersetzt; bei dem Kalium- und Natriumsalz scheint die Zersetzung zu Ende zu gehen, während beim Bariumsalz nur eine theilweise Zerlegung erfolgt; es scheidet sich Säure + Bariumsalz aus, vielleicht in Form eines sauren Salzes, während doppelt kohlensaurer Baryt in Lösung bleibt. Es sind eine Reihe von quantitativen Bestimmungen ausgeführt worden, um etwaige Gesetzmässigkeiten bei dieser Reaction zu entdecken, doch hat sich kein bestimmtes Resultat ergeben.

Beim Erhitzen mit chromsauren Kali und Schwefelsäure wird die Säure oxydirt; es bildet sich zunächst p-Tolylphenylketon, welches mit Leichtigkeit in reinem Zustande erhalten werden konnte; bei fortgesetzter Oxydation entsteht p-Benzoylbenzoësäure, die sich leicht an ihren charakteristischen Eigenschaften erkennen liess.

Weniger energisch wirkt verdünnte Salpetersäure, erst bei längerem Kochen tritt Abspaltung von CO_2 und Bildung von Tolylphenylketon wird.

Beim Reinigen der p-Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol hinterblieb schliesslich eine Mutterlauge, welche viel ölige Säure enthielt, aber durch kein Mittel zum Krystallisiren gebracht werden kann. Diese flüssige Säure zeigt das Verhalten der p-Säure, sie liefert dasselbe schwerlösliche Calciumsalz und wurde mit Hülfe dieses Salzes verarbeitet. Das abgeschiedene, mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Kalksalz gab aber keineswegs reine p-Säure, es hinterblieb wieder eine ölige Mutterlauge, welche von Neuem krystallisirtes Calciumsalz lieferte, das feste und flüssige Säure enthielt. In dieser Weise konnte 5—6 Mal verfahren werden, dann erhielt man eine flüssige Säure, welche noch das besprochene Ca-Salz gab, ohne dass aus letzterem feste Säure abzuscheiden war; auch bei längerem Stehen blieb die Säure flüssig. Ich glaubte anfangs, jetzt reine Ortho- oder Meta-Säure unter Hände zu haben, erhielt aber bei der Oxydation neben o-Benzoylbenzoësäure grössere Mengen der p-Benzoylbenzoësäure[1]) so dass also ein flüssiges Gemenge von o- und p-Säure vorliegen musste, welches, wie es scheint, unverändert in das krystallisirende Calciumsalz übergeht und sich überhaupt nicht trennen lässt, wenigstens haben Versuche mit dem sonst gut krystallisirenden Kaliumsalz, sowie mit dem Bleisalz zu keinem besseren Resultat geführt. Das Kaliumsalz wurde hier in syrupösen Zustande erhalten, aus dem keine krystallisirende Säure abgeschieden werden konnte.

[1]) Bei einem Versuch wurde auch gleichzeitig Anthrachinon erhalten, welches natürlich aus vorher gebildeter o-Benzoylbenzoësäure entstanden sein muss. (Vergl. d. ber. VII, 18.)

Weitere Produkte wie p- und o-Tolylphenylessigsäure scheinen bei der Einwirkung von Toluol auf Phenylbromessigsäure nicht zu entstehen; weder die m-Säure noch eine Dicarbonsäure durch zweimaligen Eintritt des Phenylessigsäurerestes in Toluol entstanden, konnte abgeschieden oder durch Oxydationsversuche nachgewiesen werden.

II. Untersuchungen über die Körper der Hydrobenzoïnreihe.
Von Th. Zincke.
(Dritte Mittheilung.)

Gelegentlich der letzten Mittheilung [1]) über diesen Gegenstand haben Dr. Forst und ich einige vorläufige Versuche über die Chlorverbindungen des Stilbens zur Kenntniss der Gesellschaft gebracht. Wir gaben uns damals nicht allein der Hoffnung hin, durch ein eingehendes Studium dieser auf verschiedenen Wegen zugänglichen Chloride für die gleichzeitige Bildung von Hydro- und Isohydrobenzoïn aus einem einheitlichen Stilben ein weiteres Verständniss zu gewinnen, wir erwarteten auch, die Frage nach der Auffassung der beiden Alkohole einer Entscheidung näher bringen zu können.

Diese Voraussetzungen sind in der That durch die Untersuchung der betreffenden Chlorderivate bis zu einem gewissen Grade bestätigt worden, doch ist es zur Zeit noch nicht möglich, sämmtliche in Betracht kommenden Fragen endgültig zu beantworten.

Bei dem Studium der Chloride habe ich sowohl die aus den Alkoholen mit Hülfe von PCl_5 und PCl_3 darstellbaren Verbindungen als auch die direct aus Stilben oder Dibenzyl durch Einwirkung von Chlor sich bildenden Derivate berücksichtigt.

Im Nachfolgenden gebe ich zunächst eine Uebersicht der bei den Alkoholchloriden erhaltenen Resultate, später werde ich über die noch im Gange befindlichen Versuche mit den auf dem zweiten Wege dargestellten Chloriden berichten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Diese Reaction ist bereits von Fittig und Ammann studirt worden, aus deren Angaben mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden kann, dass beide Alkohole merkwürdiger Weise ein und dasselbe Chlorid liefern.

Meine eigenen, mehrfach wiederholten Versuche haben zu Resultaten geführt, welche an der Identität dieser Chloride $C_{14}H_{12}Cl_2$ (Schmelzpunkt 191—192°) kaum einen Zweifel lassen können; sie haben ausserdem ergeben, dass das Hydrobenzoïn bei der Einwirkung

[1]) Diese Berichte VIII, 797.

von PCl_5 noch ein zweites Chlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ liefert, welches bei 93—94° schmilzt und welches, wie das erstere beide Chloratome in den Seitenketten enthält. Aus Isohydrobenzoïn liess sich dieses Chlorid nicht erhalten, neben dem bei 191—192° schmelzenden Chlorid entstanden nur beträchtliche Mengen braunes Harz.

Die Einwirkung des PCl_5 verläuft beim Hydrobenzoïn ziemlich glatt, doch wendet man zweckmässig keine zu grossen Mengen auf einmal an und lässt die Reaction bei nicht zu hoher Temperatur sich vollenden, das Reactionsprodukt wird mit kaltem Wasser und kohlensauren Natron gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das hochschmelzende Chlorid scheidet sich beim Erkalten aus und kann leicht weiter gereinigt werden, während das zweite Chlorid in Lösung bleibt. Die Reindarstellung dieser letzteren macht meistens Schwierigkeiten; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich fast immer in öligen oder harzigen Massen ab, die nur durch monatelanges Stehen, häufiges Lösen in Alkohol oder Aether zum Krystallisiren gebracht werden können. Die letzte Reinigung nimmt man am besten mit Ligroïn vor. Uebrigens ist es mir nicht gelungen, alle öligen Produkte in den festen Zustand überzuführen, auch nach 12- bis 15monatlichem Stehen ist noch ein Theil flüssig geblieben.

Aus 10 Gr. Hydrobenzoïn erhielt ich 5 Gr. Chlorid von 191 bis 192° Schmelzpunkt und 2—2.5 Gr. von 93—94° Schmelzpunkt.

Auf Isohydrobenzoïn reagirt das Phosphorpentachlorid, wie dieses auch Fittig bemerkt hat, viel heftiger; es tritt fast immer Schwärzung der Masse und theilweise Verharzung ein. Die Reinigung des mit Wasser und Soda gewaschenen Produkts wird am bequemsten mit Toluol erreicht, worin die entstandenen chlorhaltigen Harze leicht löslich sind. Ich habe letztere gegen 12 Monate stehen gelassen und von Zeit zu Zeit in Toluol gelöst, ohne dass Krystallisation eingetreten wäre. Die Ausbeute an Chlorid ist in Folge dieser Verharzung eine geringe; aus 8 Gr. Isohydrobenzoïn erhielt ich etwa 2.5 bis 3 Gr. bei 191—92° schmelzendes Chlorid neben 3.5—4 Gr. zähes Harz. Möglicher Weise schliesst das letztere noch ein zweites Chlorid ein, wenigstens spricht der starke Chlorgehalt und die leicht eintretende Reaction mit Silbernitrat dafür, welche zu Isohydrobenzoïn führt.

Ich habe nun zunächst die beiden hochschmelzenden Chloride mit einander verglichen, ohne Unterschiede von irgend welcher Bedeutung finden zu können. Gegen verschiedene Lösungsmittel zeigen beide dasselbe Verhalten, sie krystallisiren daraus in denselben Formen. Aus heissem Alkohol, worin beide schwer löslich sind, werden lange feine Nadeln erhalten, aus heissem Toluol schiessen dickere prismatische Krystalle an, aus Aether- oder Chloroformlösung können

durch langsames Verdunsten grosse, messbare Krystalle erhalten werden. [1]) In einem Paraffinbade gleichzeitig erhitzt, schmelzen beide bei derselben Temperatur (191—92° oder 192—93°); zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, geben sie ein aus langen glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, welches denselben Schmelzpunkt besitzt.

Eigenthümliche Erscheinungen zeigen beide Chloride, wenn sie über 200° erhitzt werden; nach dem Erstarren liegt der Schmelzpunkt tiefer und lässt sich schliesslich bis auf 160—165° herabdrücken, wo er constant bleibt. In der Regel ist ein mehrmaliges Erhitzen auf 220—240° nöthig, um diesen Punkt zu erreichen, doch habe ich in einigen Fällen schon nach einmaligem Schmelzen das Sinken des Schmelzpunktes auf 160—165° beobachtet. Es scheint dasselbe noch von einigen Nebenumständen abzuhängen; so tritt es rascher ein, wenn die Proben langsam erkalten; auch das benutzte Lösungsmittel ist scheinbar von Einfluss, wenigstens änderten die aus Chloroform erhaltenen Krystalle ihren Schmelzpunkt rascher und leichter wie die aus Alkohol oder Toluol angeschossenen. Meistens waren auch die aus Isohydrobenzoïn erhaltenen Präparate etwas beständiger, wie die aus Hydrobenzoïn dargestellten, aber dieses ist auch der einzige Unterschied, welchen ich bis jetzt zwischen den beiden Chloriden habe beobachten können.

Das zweite Chlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$, welches bei der Einwirkung von PCl_5 auf Hydrobenzoïn entsteht, unterscheidet sich ganz wesentlich von den oben beschriebenen Chloriden. Es ist in den meisten Lösungsmitteln verhältnissmässig leicht löslich, am wenigsten leicht in Ligroïn, aus dem es sich sehr gut umkrystallisiren lässt. Bei raschem Erkalten seiner heissen Lösung in Alkohol oder Ligroïn scheidet es sich in vier- oder sechsseitigen Blättern oder Tafeln, welche häufig gekerbt sind, aus; bei langsamem Verdunsten werden grössere, oft ganz regelmässig begrenzte dickere Krystalle erhalten. Das Chlorid zeichnet sich durch einen eigenthümlichen angenehm aromatischen Geruch aus; es schmilzt bei 93—94° und sublimirt ohne Zersetzung, ein öliges allmälig erstarrendes Sublimat gebend.

Wird dieses Chlorid im Capillarröhrchen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt die umgekehrte Erscheinung ein, wie bei der hochschmelzenden isomeren Verbindung, der Schmelzpunkt erhöht sich allmälig, bis er bei 160—165° constant wird. Bei einem Versuch lag der Schmelzpunkt nach dem Erhitzen auf 190° bei 130—145°, nach dem Erhitzen auf 200° bei 160—165°.

Das geschilderte Verhalten der bei 191—192° und 93—94° schmelzenden Chloride spricht dafür, dass beide Chloride sich in

[1]) Genaue Krystallmessungen wird Hr. Dr. Bodewig ausführen.

einem labilen Gleichgewichtszustand befinden, welcher durch Erhitzen in den stabilen Zustand, dem ein Schmelzpunkt von etwa 160 — 165° entsprechen würde, übergeht; es müsste somit ein drittes Chlorid von andern physikalischen Eigenschaften in den überhitzten beiden Chloriden enthalten sein. Versuche, dieses Chlorid zu erhalten, haben noch zu keinem bestimmten Ergebniss geführt: das bei 93 — 94° schmelzende Chlorid, hoch erhitzt und dann aus Alkohol umkrystallisirt, giebt eine reichliche Krystallisation des zweiten Chlorids von 191 — 192° Schmelzpunkt, während anscheinend von der unveränderten niedrig schmelzenden Modification in Lösung bleibt, ebenso giebt das bei 191 — 192° schmelzende Chlorid nach dem Ueberhitzen eine Krystallisation der ursprünglichen Verbindung und in der Lösung ist niedrig schmelzendes Chlorid (ob 93 — 94°?) enthalten.

Hiernach wäre es möglich, dass sich beim Schmelzen nur ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Chloriden, welche theilweise in einander übergehen, herstellte, doch halte ich die bis jetzt ausgeführten Versuche noch nicht für genügend zur Entscheidung dieser Frage, auf die ich bei der Untersuchung der aus dem Stilben durch Addition von Chlor darstellbaren Chloride zurückkommen will.[1]

[1]) Nach meinen bisherigen Versuchen entstehen die oben beschriebenen Chloride in reichlicher Menge, wenn Stilben, in Chloroform gelöst, mit Chlor behandelt wird. Diese Chloride habe ich Hrn. Professor Groth übersandt, welcher eine Untersuchung derselben durch Hrn. Dr. Lehmann veranlasst hat; derselbe theilt darüber das Folgende mit: „die bei 93 — 94° schmelzende Modification (α) giebt, wenn man sie wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt und langsam erstarren lässt, unter dem Mikroskop zweierlei Krystalle, solche derselben Form (α) und einer neuen Modification (β) von etwas höherem Schmelzpunkt. Bei vorsichtigem Erwärmen des Präparats wachsen die Krystalle von β in denen der Modification α weiter. (α wandelt sich bei Berührung mit β in dieses) indess erheischt diese Beobachtung einige Vorsicht, da die Temperatur, bei welcher das Weiterwachsen eintritt, der Schmelztemperatur sehr nahe liegt. Eine umgekehrte Umwandlung tritt nicht ein, daher ist β stabiler als α und verhält sich zu ihm, wie die stabile Modification des Benzophenons zur labilen.

Ganz abweichend ist das Verhalten der dritten Modification (γ Schmelzpunkt 191 — 192°). Geschmolzen krystallisirt dieselbe unverändert wieder. Wird α nach dem Schmelzen stark erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten dreierlei Krystalle aus, α, β und γ, die letztern in um so grösserer Menge, je stärker die Schmelzmasse vorher erhitzt war; war die Erhitzung bis über deren Schmelzpunkt 190° gesteigert worden, so scheidet sich beim Abkühlen nur noch γ aus.

Diese letzte Modification ist gänzlich indifferent gegen die beiden ersteren, es tritt zwischen ihr und jenen bei gleichzeitiger Anwesenheit in der Schmelze keine Umwandlung ein; in der aus α erhaltenen und nicht überhitzten Schmelze löst sich γ auf und krystallisirt unverändert beim Abkühlen wieder aus."

Diese Beobachtungen stimmen nicht ganz mit den meinigen überein, aus meinen Schmelzversuchen scheint hervorzugehen, dass γ beim Ueberhitzen ebenfalls verändert wird und dass α sich nicht ganz in γ verwandeln lässt. Ich werde diese Versuche jetzt in grösserem Massstabe wiederholen und die in den Schmelzen enthaltenen Chloride rein darzustellen suchen; ich hoffe dabei das von Lehmann beobachtete β Chlorid zu finden. Möglicherweise habe ich dasselbe schon jetzt unter Händen, da ich aus den Produkten der Einwirkung von Chlor auf in CS_2 gelöstes Stilben ein bei 110° schmelzendes Chlorid erhalten habe.

Einwirkung von PCl_3 auf Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Diese Reaction habe ich näher geprüft, weil ich der Möglichkeit Rechnung tragen musste, dass die energische Einwirkung des PCl_5 zu intramolecularen Umlagerungen Veranlassung gegeben haben konnte, die sich vielleicht bei Anwendung von PCl_3 vermeiden liessen.

Das PCl_3 reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf beide Alkohole, die Reaction verläuft sehr ruhig und nach dem Abdunsten des überschüssigem PCl_3 im luftverdünnten Raum bleibt in beiden Fällen ein fast farbloser krystallinischer Rückstand. Wird derselbe in heissen Alkohol gelöst, so schiessen beim Erkalten die charakteristischen langen Nadeln des bei 191 — 192° schmelzenden Chlorids an, während ölige Produkte in der Lösung bleiben.

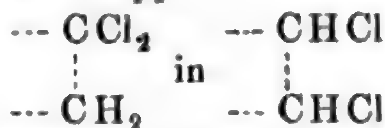
Diese haben nach 15 monatlichem Stehen nur noch einige Krystalle obigen Chlorids geliefert. Ausser dem letzteren scheint kein zweites krystallisirbares Chlorid entstanden zu sein. Beide Alkohole verhalten sich in dieser Beziehung völlig gleich und die aus ihnen entstandenen Chloride sind identisch mit den durch PCl_5 erhaltenen.

Umwandlung der Chloride in Alkohole.

Die Entstehung identischer Chloride aus Hydro- und Isohydrobenzoïn, sowie die gleichzeitige Bildung eines zweiten isomeren Chlorids aus dem Hydrobenzoïn erscheint in hohem Grade auffällig; dieselbe ist nur dann mit der für das Isohydrobenzoïn möglichen Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C(OH)_2 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - CH_2 \end{array}$$

in Einklang zu bringen, wenn man eine Verschiebung der Clatome also einen Uebergang der Gruppe



$$\begin{array}{l} - CCl_2 \\ \;\;| \\ - CH_2 \end{array} \quad \text{in} \quad \begin{array}{l} - CHCl \\ \;\;| \\ - CHCl \end{array}$$

annimmt. Macht man diese Annahme, so erscheinen die erhaltenen Chloride als Abkömmlinge des Hydrobenzoïns, für welches vorläufig keine andere Formel als

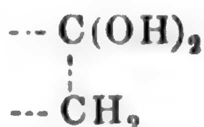
$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH.OH \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - CH.OH \end{array}$$

zulässig sein dürfte und sie müssten demnach in dieses übergeführt werden können.

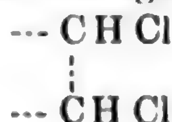
Die mit sämmtlichen Chloriden — es wurden die aus Hydrobenzoïn mit PCl_5 und mit PCl_3 entstehenden, sowie die aus Isohydrobenzoïn durch dieselben Reagentien sich bildenden untersucht — ausgeführten Versuche haben indessen das Gegentheil ergeben. Aus allen entstanden **reichliche Mengen von Isohydrobenzoïn**

(50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute) neben sehr kleinen Mengen von Hydrobenzoïn, die nur unter dem Mikroskop nachgewiesen werden konnten. Die Ueberführung geschah stets mit Silberacetat, doch wurden die entstandenen Essigaether nicht isolirt, sondern direct verseift und das Verseifungsprodukt aus Wasser umkrystallisirt.

Die Resultate sprechen ganz entschieden gegen das Vorkommen der Gruppe



im Isohydrobenzoïn und deren Uebergang in



unter dem Einfluss von PCl_5 oder PCl_3, man müsste denn die höchst unwahrscheinliche Annahme machen, dass bei der Rückbildung des Alkohols von Neuem eine Verschiebung stattfände oder man müsste dem Isohydrobenzoïn die symmetrische Formel, dem Hydrobenzoïn die unsymmetrische geben, welches aber wegen der Beziehung zum Benzoïn nicht angeht. Am wahrscheinlichsten ist es, dass beiden Alkoholen dieselbe Formel zukommt, beide also als Modificationen derselben chemischen Substanz anzusehen sind, welcher ein in mehreren Modificationen existirendes Bichlorid entspricht, das bei Umsetzungen bald den einen, bald den andern Alkohol, resp. beide gleichzeitig liefern kann.

Ob die Existenz dieser Modificationen mit van't Hoff durch räumliche Stellung der Atome erklärt werden muss, ob sie auf Molekularverhältnisse zurückzuführen ist oder ob sie endlich durch Verschiedenwerthigkeit der H atome erklärt werden kann, dürfte im Augenblick zu entscheiden unmöglich sein.

III. Ueber Styrolenalkohol (Phenylglycol). Von C. Wachendorff und Th. Zincke.

In den folgenden Zeilen theilen wir die ersten Resultate einer Untersuchung über die aus den Styrolen darstellbaren Alkohole mit, zu welcher wir durch verschiedene Betrachtungen veranlasst wurden.

In erster Linie soll sich diese Untersuchung an die Versuche über die Stilbenalkohole anschliessen, sie soll die Frage beantworten, ob aus dem Styrolen $C_6H_5—CH = CH_2$ (Phenyläthylen) in analoger Weise zwei isomere zweiwerthige Alkohole gewonnen werden können, wie aus dem ähnlich construirten Stilben $C_6H_5—CH = CH—C_6H_5$ (Diphenyläthylen). Eine Entscheidung dieser Frage schien uns insofern von Wichtigkeit zu sein, als sie möglicherweise Anhaltspunkte

zur Aufklärung der Isomerien in der Stilbenreihe liefern konnte. Nach den vor Kurzem von van't Hoff[1]) über die räumliche Auffassung chemischer Formeln gegebenen höchst interessanten Betrachtungen wird die Isomerie in jener Reihe auf das Vorhandensein asymetrischer Kohlenstoffatome zurückgeführt, es können nach van't Hoff sogar drei verschiedene Körper der Formel:

existiren. Auch für den Styrolenalkohol:

sieht jene Theorie zwei Isomerien voraus, welche sich von einem einzigen Styrolen ableiten würden, und die thatsächliche Ueberführung des genannten Kohlenwasserstoffes in zwei Alkohole dürfte gewiss als eine wichtige Stütze der van't Hoff'schen Theorie erscheinen. Aber auch ohne diese nahen Beziehungen zur Hypothese von van't Hoff hat die Untersuchung Interesse; denn sobald sich das Vorhandensein von nur einem Alkohol ergiebt, kann man an die Möglichkeit denken, die Isomerien in der Stilben- und Tolanreihe, beim Benzophenon und Tolylphenylketon auf das Vorhandensein zweier Benzolreste in Molekül zurückzuführen, und die Isomeriefrage wäre dann, wenn auch nicht erklärt, doch in engere Grenzen gerückt.

Unsere bisherigen Versuche, die allerdings einer weiteren Ausdehnung bedürfen, haben nur einen Alkohol ergeben, den wir aus dem Styrolenbromid mit Hülfe von Silbernitrat oder Kaliumacetat, in Eisessiglösung, sowie mit Kaliumacetat oder mit Silberbenzont in alkoholischer Lösung und Verseifen der entstandenen Aether dargestellt haben.

Der Styrolenalkohol oder das Phenylglykol[2])

steht in seinen Eigenschaften dem Glykol näher, wie den beiden Diphenylglykolen (Hydro- und Isohydrobenzoën). In Wasser löst er sich sehr leicht und kann aus diesem Lösungsmittel nicht gut umkrystallisirt werden, auch in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist er sehr leicht löslich, in Ligroin dagegen schwer löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten ein Gemisch dieses letzteren

---

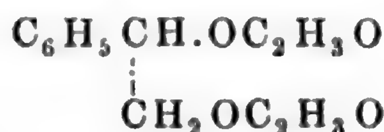
[1]) La chimie dans L'espace. Rotterdam. Bazendijk, deutsch von F. Herrmann. Braunschweig 1877.

[2]) In der Litteratur haben wir in Bezug auf diesen Alkohol nur eine Bemerkung Grimaux' gefunden, nach welcher Cannizaro die Darstellung desselben vergebens versucht hat. (Ann. Chem. 155. 338.)

mit Benzol; der Alkohol krystallisirt daraus in feinen, seidenglänzenden geruchlosen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 67—68°; in höherer Temperatur lässt sich der Alkohol sublimiren und giebt ein öliges Sublimat, welches erstarrt und dann denselben Schmelzpunkt zeigt.

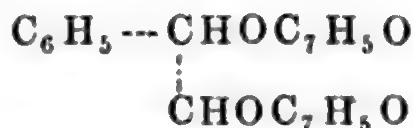
Von Derivaten haben wir bis jetzt in reinem Zustande das Diacetat und Dibenzoat dargestellt.

Das Diacetat



bildet ein öliges, sehr schwach aromatisch riechendes Liquidum, das bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es lässt sich aus dem Alkohol durch Einwirkung von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid darstellen.

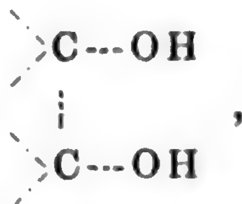
Das Dibenzoat



bildet feine weisse geruchlose Nädelchen, welche bei 96—97° schmelzen und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen. Man stellt es am einfachsten aus dem Alkohol durch Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid dar.

Bei der oben erwähnten Einwirkung von benzoësaurem Silber auf Styrolenbromid in alkoholischer Lösung entsteht neben freier Benzoësäure in vorwiegender Menge ein anderer Benzoësäureäther; derselbe ist wahrscheinlich Monobenzoat, enthält aber noch andere Körper beigemengt, so dass wir hier vielleicht den gesuchten zweiten isomeren Styrolenalkohol finden werden.

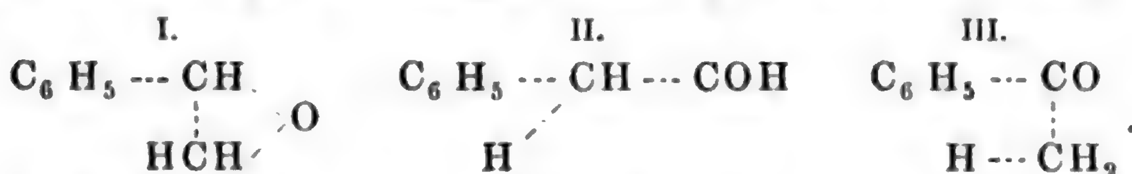
Der Styrolenalkohol enthält wie das Hydrobenzoën oder das Benzpinakon die Gruppe



welche man als charakteristisch für die Klasse der Pinakone ansehen kann;[1]) gegen verdünnte Schwefelsäure muss der Alkohol sich demnach wie ein Pinakon und zwar wie ein Aldehydpinakon verhalten, da die 4 Affinitäten jener Gruppe zum Theil durch H gesättigt sind. Genau wie bei dem Hydrobenzoïn die Bildung von drei verschiedenen,

[1]) Zincke, diese Berichte IX, 1769.

um $1 H_2O$ ärmeren Körpern erwartet werden kann, so können auch hier drei derartige Verbindungen in analoger Weise sich bilden.



Nur insofern findet ein Unterschied statt, als die Verbindung II (Aldehyd der Phenylessigsäure) sowohl durch Verschiebung eines H, als auch der Gruppe C_6H_5 entstehen kann, während III (Methylphenylketon) sich nur durch Verschiebung von H zu bilden vermag, ein Umstand, welcher in der unsymmetrischen Structur unseres Alkohols seine Erklärung findet.

Die von uns angestellten Versuche zeigen, dass der Alkohol sehr leicht die Pinakolinreaction eingeht; er liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Liquidum von durchdringendem eigenthümlichen Geruch, welches wahrscheinlich den Aldehyd der Phenylessigsäure enthält. Unser Material hat jedoch zur Trennung resp. Reindarstellung der entstandenen Produkte noch nicht ausgereicht.

---

260. A. Christomanos: Erwiderung.

(Eingegangen am 19. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Herr Professor Lothar Meyer hat in dem siebenten Hefte (p. 648) dieser Berichte als Erwiderung auf meine unlängst veröffentlichte Abhandlung über Jodtrichlorid einen Artikel veröffentlicht, der mich veranlasst noch einmal auf diesen Gegenstand mit wenigen Worten zurückzukommen.

Zunächst muss ich mich dagegen verwahren, dass ich die Beobachtungen von Hrn. Brenken als unrichtig habe hinstellen wollen. Ich verfolgte in meiner Abhandlung keinen anderen Zweck, als den, einige schon früher gemachte Beobachtungen, die mir die von Hrn. Brenken in erwünschter Weise zu ergänzen schienen, zur allgemeinen Kenntniss zu bringen.

Ferner halte ich an meiner Ansicht fest, dass das Produkt der Einwirkung des Chlors auf festes Jod noch freies Jod enthält. Ich sehe nicht ein, wie man die von mir beobachtete Erscheinung der freiwilligen Umsetzung von JCl_3 in JCl in verschlossenen Gefässen, ohne Freiwerden von Chlor, ja sogar unter Absorption des noch im Gefäss befindlichen, überschüssigen Chlors, erklären will. Das freie Jod ist sowohl durch Destillation, wie auch einfach dadurch nachzuweisen, dass man beim Darüberleiten von Chlor über festes Jod Krusten von gelbem JCl_3 mit einem Kerne von ganz unangegriffen gelassenen Jodblätchen erhält, zwischen beiden aber das braune

flüssige JCl als Bindemittel auftritt; weshalb denn auch solches jodhaltiges Trichlorid von selbst flüssig wird ($2J + JCl_3 = 3JCl$), während dies, wenn der Kern nur JCl wäre, nicht eintreten könnte.

Ich habe nirgends auch nur angedeutet, das von Hrn. Brenken erhaltene Trichlorid könne jodhaltig sein; das konnte es auch gar nicht, da er es nicht durch Zuleiten von Chlor über festes Jod erhalten hatte.

Wenn Hr. Lothar Meyer aus dem Auftreten von Salzsäurenebeln gegen die Brauchbarkeit der von mir gegebenen Methode zur Darstellung von Jodtrichlorid argumentirt, so beruht dies nur auf einem Missverständnisse, insofern ich ausdrücklich angegeben habe, dass zu meinem eigenen Erstaunen an dem Abzugsrohr des Apparates oder an der Mündung des Cylinders Chlorwasserstoff nur in äusserst geringen Mengen bemerkbar wurde, während doch aus Jodwasserstoff und Chlor nothwendigerweise Chlorwasserstoff gebildet werden muss. Auch halte ich die Darstellung aus Jodwasserstoff und Chlor nicht für umständlicher als jede Andere; statt eines Apparates um Jod zu verflüchtigen, hat man eben einen Jodwasserstoffapparat.

Ich zog ferner die Angaben Hrn. Lothar Meyer's über den Zerfall des Trichlorids niemals in Zweifel, da ich doch dieselben Ansichten unterstützte.

Was aber die Schmelztemperatur anlangt, so will ich gern zugeben, dass ich vielleicht der etymologischen Bedeutung dieses Wortes nicht genügend Rechnung getragen habe; da auch ich der Ansicht bin, dass von einem Schmelzpunkte des Jodtrichlorids im eigentlichen Sinne nicht die Rede sein kann; da ich in der That unter anderen Umständen operirte als Herr Lothar Meyer, so lassen sich die gefundenen Unterschiede vielleicht daraus genügend erklären.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass ich nicht verstehe, wie meine objective, aller Polemik geflissentlich fernstehende Darstellung zu Missverständnissen hätte Anlass geben können. Ich habe nur bezweckt die Angaben jener von Hrn. Lothar Meyer mitgetheilten Abhandlung zu ergänzen. Ich glaubte dadurch nicht Missverständnisse anregen zu können, noch weniger aber befürchten zu müssen damit „richtig angestellte Beobachtungen wieder in den Wust der zweifelhaften Angaben" verstossen zu haben; vielmehr halte ich einen derartigen Meinungsaustausch im Interesse der Wissenschaft für nöthig, da durch wiederholte Untersuchung und Prüfung zweifelhafter Fragen endlich die Wahrheit ans Licht gefördert wird.

Athen, den 7. Mai 1877.

261. Oscar Jacobsen: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Rostock.

(Eingegangen am 18. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

I. Gewinnung von Paraxylol aus Theeröl.

Beim Schütteln des rohen Theerxylols mit gewöhnlicher Schwefelsäure werden selbst in der Wärme nur geringe Spuren von Paraxylol gelöst. Wird der bei einer wiederholten derartigen Behandlung ungelöst gebliebene Antheil unter mässigem Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt, so entsteht Paraxylolschwefelsäure, und es bleibt fast ausschliesslich ein bei 150° siedendes Paraffin zurück, welches ich noch nicht näher untersucht habe.

Die Paraxylolschwefelsäure bildet mit Wasser eine in verdünnter Schwefelsäure einigermassen schwer lösliche Verbindung von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der ursprünglichen schwefelsauren Lösung und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen wasserhaltigen Säure kann man daher, ganz ähnlich wie ich es für die Pseudocumolschwefelsäure angegeben habe [1]), sehr leicht chemisch reine Paraxylolschwefelsäure darstellen und somit auf diesem Wege aus dem rohen Theerxylol den reinen Kohlenwasserstoff selbst gewinnen.

Schon das aus nur einmal umkrystallisirter Sulfonsäure ausgeschiedene Paraxylol gab bei 0° eine aus grossen Krystallen bestehende feste Masse. Um es in völlig reinem Zustande zu gewinnen, kann man entweder die Sulfonsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigen oder den Umweg durch das Barium- und das sehr schön krystallisirende Natriumsalz der Paraxylolschwefelsäure einschlagen. Der erstere Weg ist beim Arbeiten mit grösseren Mengen, der letztere für die Darstellung kleinerer Quantitäten reinen Paraxylols vorzuziehen.

Die Paraxylolschwefelsäure $C_8H_9 . SO_3H + 2H_2O$ krystallisirt in grossen Blättern oder langen, flachen Prismen.

Paraxylolschwefelsaures Barium $(C_8H_9 . SO_3)_2Ba$ scheidet sich beim Verdampfen und Erkalten seiner Lösungen, so lange diese noch Spuren von Isomeren enthalten, in Form harter, schneeweisser, undurchsichtiger Krusten ab. Beim langsamen Erkalten seiner völlig reinen Lösung erhält man das Salz entweder in kleinen, glänzenden Krystallschuppen oder — bei geringerer Concentration der Lösung — in einzelnen, warzenförmigen Gruppen durchsichtiger, derberer Krystalle, deren Form sich wegen ihrer sehr dichten Verwachsung nicht näher bestimmen lässt.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 2.27 Theile, bei 100° 5.53 Theile des Salzes.

---

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. 184, S. 199.

Paraxylolschwefelsaures Natron $C_8H_9 . SO_3Na + H_2O$ bildet wohlausgebildete, flache, in der Längsrichtung gestreifte Prismen, die von sehr beträchtlicher Grösse erhalten werden können und dann leicht Mutterlauge einschliessen. Bei gewöhnlicher Temperatur kann es ohne Verwitterung über Schwefelsäure getrocknet werden.

Das aus der gereinigten Sulfonsäure oder dem Natronsalz durch trockene Destillation oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 195° abgeschiedene Paraxylol war nach dem Waschen, Trockenen und einmaligem Destilliren so rein, dass es bei + 13° noch zum weitaus grössten Theil fest blieb und selbst bei 14.5° noch nicht ganz vollständig flüssig wurde.

Verschiedene Derivate des nunmehr leicht und in beliebiger Menge zugänglichen Paraxylols werden augenblicklich im hiesigen Laboratorium untersucht.

II. Ueber das Vorkommen des Orthoxylols im Theeröl und seine Gewinnung.

Der in gewöhnlicher Schwefelsäure lösliche Theil des Theerxylols besteht nicht aus Metaxylol allein, sondern enthält erhebliche Mengen von Orthoxylol. Merkwürdigerweise ist letzteres bisher immer übersehen worden, obgleich seine Gegenwart sich z. B. bei der Oxydation des rohen Xylols mittelst Salpetersäure leicht kundgiebt.

Bei dem Versuch, jene beiden Xylole von einander zu trennen, musste ich zunächst die Erfahrung machen, dass die Bariumsalze ihrer Sulfonsäuren, an die man ihrer relativen Schwerlöslichkeit wegen zunächst denken konnte, sich durch Krystallisation ebensowenig trennen lassen, wie die Bariumsalze der Mesitylen- und der Pseudocumolschwefelsäure.

Da die übrigen, sehr leicht löslichen Salze der Xylolschwefelsäuren noch weniger zu versprechen schienen, versuchte ich in zweiter Linie die Trennung der im Allgemeinen schwerer löslichen Salze der xylolschwefligen Säuren.

Es wurden also aus dem mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhaltenen Gemenge von Xylolsulfonsäuren die Natriumsalze bereitet, aus diesen die Säurechloride, und diese nach der ausgezeichneten Methode von Schiller und Otto [1]) in die Sulfinsäuren übergeführt.

Das Gemenge der Chloride war halbflüssig, das der Sulfinsäuren bildete eine ölige Flüssigkeit, ähnlich, wie das früher von Lindow und Otto [2]) als xylolschweflige Säure beschriebene Gemenge.

Von den Salzen der Xylolsulfinsäuren erwiesen sich gerade die schwerer löslichen der mehrwerthigen Metalle als zur Reindarstellung

[1]) Diese Berichte IX, 1585.

[2]) Annal. d. Ch. u. Ph. 146, S. 233.

der Gemengtheile ungeeignet, obgleich manche, wie das Cadmiumsalzgemenge, deutlich krystallinisch, andere, wie namentlich das Gemenge der Kupfersalze, sogar in grösseren Krystallen erhalten werden konnten.

Aus der concentrirten Lösung hingegen der leicht löslichen Natriumsalze schied sich zuerst ein sehr gut krystallisirendes Salz in dünnen, rhombischen, meistens lang gestreckten Tafeln aus, von dem selbst die späteren Krystallisationen sich durch Absaugen auf porösen Thonplatten und Umkrystallisiren noch völlig rein erhalten liessen.

Dieses Salz erwies sich später als orthoxylolsulfinsaures Natrium.

Seine Mutterlaugen gaben in reichlicher Menge eine nur undeutlich krystallinische, äusserst leicht lösliche Salzmasse. In dieser mussten die den beiden Metaxylolsulfonsäuren entsprechenden Derivate enthalten sein, deren Amide ich kürzlich [1]) bei meiner Untersuchung des Theercumols beobachtete. Eine weitere Trennung durch Krystallisation war aber nicht möglich.

Die Orthoxylolsulfinsäure ist fest; nur aus sehr concentrirten oder warmen Lösungen ihrer Salze scheidet sie sich auf Säurezusatz im ersten Augenblick als ölige Flüssigkeit ab, die aber schnell zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser wurde sie in grossen, dünnen, seideglänzenden Krystallblättern erhalten. Die Säure schmilzt bei 83°, unter Wasser aber schon bei erheblich niedrigerer Temperatur.

Aus der zweiten Salzmasse schied Salzsäure ein Anfangs öliges Gemenge zweier Metaxylolsulfinsäuren ab. Erst bei längerem Verweilen in starker Kälte erstarrte es zu einer weichen, krystallinischen Masse. Unter warmem Wasser geschmolzen, blieb dies Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur Tage lang flüssig. Im trockenen Zustande schmolz es nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei verschiedenen Versuchen zwischen 42° und 50°.

Die Orthoxylolsulfinsäure einerseits und ebenso das Gemenge der Metaxylolsulfinsäuren wurde nun unter Wasser mit reinem Bariumsuperoxydhydrat zusammengerieben, wobei sich unter schwacher Erwärmung die entsprechenden sulfonsauren Bariumsalze bildeten.

Orthoxylolschwefelsaures Barium $(C_8H_9 . SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet beim Erkalten seiner wässerigen Lösung grosse, perlmutterglänzende, die ganze Flüssigkeit durchsetzende, rhombische Krystallblätter. Es verlor, bei 120° getrocknet, 3.44 ptC. Wasser. Der Formel entsprechen 3.43 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 5.8 Theile, bei 100° 33.6 Theile des krystallisirten Salzes.

---

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. 184, S. 188.

Das auf gleiche Weise aus dem Gemenge der Metaxylolsulfinsäuren erhaltene Bariumsalz konnte man nach dem äusseren Ansehen allenfalls für homogen halten. Seine Eigenschaften entsprachen einigermassen den älteren Angaben über „xylolschwefelsaures Barium".

Es schied sich während des Verdunstens seiner Lösung an der Oberfläche und am Boden in harten Krusten aus. Nach langsamer Ausscheidung bestanden diese Krusten aus halbkugeligen Gruppen mikroskopisch kleiner, spiessiger Krystalle. Durch langsame Abkühlung der heissen Lösung unter Vermeidung des Verdunstens entstehen dichte, halbkugelige Gruppen deutlicherer, derber Krystalle. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser. (Gefunden 3.41 pCt.)

Ihre Löslichkeit nahm mit der Temperatur nur wenig zu. Sie erwies sich nicht als ganz constant, indess wichen die Resultate der Löslichkeitsbestimmung bei verschiedenen Krystallisationen nicht sehr erheblich von einander ab:

100 Theile Wasser lösten bei 0° 9.5—10.3 Theile, bei 100° 14.3—15.9 Theile des wasserhaltigen Salzes.

Ich werde später festzustellen suchen, ob hier nur ein Gemenge oder ob ein Doppelsalz der beiden Metaxylolsulfonsäuren vorliegt.

Aus dem orthoxylolschwefelsauren Barium wurden nun einige weitere Derivate des Orthoxylols dargestellt, theils um sie als solche zu identificiren, theils um einen Weg zur praktischen Gewinnung des Orthoxylols aus dem Theeröl zu finden.

Das orthoxylolschwefelsaure Natrium $C_8H_9.SO_3Na + 5H_2O$ zeichnet sich durch ein ganz ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Es krystallisirt beim Erkalten seiner ziemlich concentrirten Lösung in schönen, flachen Prismen, deren Länge nur durch die Weite des Krystallisationsgefässes begrenzt scheint. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittert es schnell.

Beim völligen Trocknen verlor es 29.8 pCt. Wasser. (Berechnet 30.2 pCt.)

Orthoxylolsulfochlorid entsteht als sofort feste Masse beim Zusammenreiben des entwässerten Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid. Aus seiner ätherischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in sehr grossen, schönen, prismatischen Krystallen ab, die bei 51—52° schmelzen.

Orthoxylolsulfamid bildet, aus heissem Alkohol krystallisirt, ebenfalls sehr grosse Krystalle von prismatischem Habitus. Es schmilzt bei 144°.

Zum Vergleich habe ich Orthoxylol aus reiner Paraxylylsäure dargestellt und die entsprechenden Derivate desselben mit den hier beschriebenen identisch gefunden.

Das Orthoxylol selbst, welches durch Erhitzen des Natriumsalzes oder des Amids seiner Sulfonsäure mit Salzsäure auf 190—195°

dargestellt wurde, ging ganz vollständig zwischen 142 und 143⁰ über. (Quecksilberfaden ganz im Dampf.)

Bei der Behandlung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure entstand daraus ein anfangs flüssiges Produkt. Erst nach mehreren Tagen wurde dasselbe theilweise krystallinisch. Der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Krystalle konnte durch nochmaliges Behandeln mit der Salpetersäuremischung und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nicht über 52—55⁰ erhöht werden.

Durch Schütteln mit einer bis fast zum Sieden erhitzten Lösung von Kaliumpermanganat wurde der Kohlenwasserstoff ziemlich leicht oxydirt. Wurde die Einwirkung vor seiner vollständigen Oxydation unterbrochen, so enthielt die Lösung eine einbasische und eine zweibasische Säure, die durch Destilliren im Dampfstrom getrennt wurden. Sie erwiesen sich als Orthotoluylsäure und Phtalsäure. Die erstere schmolz bei genau 104⁰; die letztere gab beim Erhitzen das bei 129⁰ schmelzende Anhydrid.

Damit ist die Anwesenheit des Orthoxylols im Steinkohlentheeröl völlig sicher erwiesen.

Ich wiederhole, dass dasselbe keineswegs in nur geringer Menge darin enthalten ist. Nach einer ungefähren Schätzung mochten in den von mir untersuchten Theerölen etwa 20—25 pCt. von der Gesammtmenge der Xylole aus Paraxylol und mindestens 10—15 pCt. aus Orthoxylol bestehen.

Dieser Gehalt an Orthoxylol erklärt es, dass Fittig[1]) durch Oxydation des rohen Xylols eine schon nahe bei 100⁰ schmelzende einbasische Säure erhielt. Ihr wesentlichster Bestandtheil, der freilich bei der wiederholten Behandlung mit Chromsäure zerstört werden musste, wird Orthotoluylsäure gewesen sein.

Ebenso glaube ich die bei 103⁰ schmelzende „Xylylsäure", welche Hirzel[2]) aus seinem mit Xylolen verunreinigten Theercumol gewann, nunmehr als Orthotoluylsäure deuten zu dürfen. Verwandte er für die weitere Oxydation durch Chromsäure unreine Antheile jener einbasischen Säure, so musste die beigemengte Paratoluylsäure „Insolinsäure", d. h. Terephtalsäure, liefern, während die Orthotoluylsäure unter „ungemein heftiger" Einwirkung zerstört wurde.

Für die praktische Gewinnung des Orthoxylols aus dem Theeröl bietet sich ein äusserst einfacher Weg in der vorgängigen Darstellung des so ausserordentlich leicht durch Krystallisation zu reinigenden orthoxylolschwefelsauren Natriums.

Die betreffenden Fractionen des gereinigten Theeröls werden mit gewöhnlicher Schwefelsäure geschüttelt. Das Ungelöste verarbeitet

---

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. 153, S. 272.
[2]) Chemisches Centralbl. 1866, S. 1053.

man in der in der vorigen Mittheilung angegebenen Weise auf reines Paraxylol. Aus der entstandenen Lösung wird die überschüssige Schwefelsäure, wenn man das Sättigen mit Bariumcarbonat vermeiden will, durch eine geeignete Menge kohlensauren Kalks möglichst entfernt, die Flüssigkeit mit einem geringem Ueberschuss von Natriumcarbonat versetzt und das Filtrat so weit eingedampft, dass beim Erkalten eine erhebliche Ausscheidung von sulfonsaurem Natriumsalz stattfindet. Dieses wird stark ausgepresst und umkrystallisirt. Schon durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren erhält man es vollständig rein.

Sobald die nach weiterem Eindampfen der ersten rohen Mutterlauge erhaltenen Antheile des ausgeschiedenen Natriumsalzes nicht mehr schon beim ersten Umkrystallisiren deutliche Krystalle liefern, ist die abgepresste Mutterlauge vollständig frei von dem orthoxylolschwefelsauren Salz und bildet dann natürlich ein bequemes Material für die Gewinnung des reinen Metaxylols.

Es lassen sich also auf diesem Wege ohne erhebliche Mühe und Kosten alle drei Xylole im chemisch reinen Zustande und in beliebig grosser Menge aus dem Theeröl darstellen.

III. Vorläufige Notiz über Derivate der Xylole.

Die vorläufige Notiz von Witting und Post in dem mir soeben zugegangenen letzten Heft dieser Berichte zwingt mich leider, heute ebenfalls über eine unfertige Arbeit durch eine „vorläufige Notiz“ zu berichten.

Meine vorstehenden Mittheilungen beziehen sich auf Vorarbeiten zu einer umfangreicheren Untersuchung, mit der ich seit längerer Zeit beschäftigt bin und welche die Stellung der Seitenketten in einer Reihe von Tri- und Tetraderivaten des Benzols zu ermitteln bezweckt.

Als Ausgangspunkt hatte ich das Pseudocumol und die drei Xylole gewählt. Bei der Untersuchung des Theercumols, welche mir zu einer bequemen Methode für die Darstellung beliebiger Mengen Pseudocumols verhalf, machte ich nebenher die Wahrnehmung, dass das Metaxylol, womit das Theercumol verunreinigt war, beim Behandeln mit Schwefelsäure zwei verschiedene, leicht trennbare Sulfonsäuren gebildet hatte, und durch diese Wahrnehmung sah ich mich veranlasst, zunächst das Studium der verschiedenen Xylolderivate in der bezeichneten Richtung wahrzunehmen.

Für die beiden noch nicht ganz reinen Metaxylolsulfamide gab ich [1]) die Schmelzpunkte zu 130° resp. 100—102° an.

Mit dem ersten derselben ist nun offenbar das bei 132° schmelzende Sulfamid von Witting und Post identisch.

---

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. 184, S. 188.

Die Verbindung, die mir damals selbstverständlich nur in sehr geringer Menge zu Gebote stand, habe ich später aus Xylol in völlig reinem Zustande dargestellt.

Dieses erste Metaxylolsulfamid bildet, aus heissem Weingeist krystallisirt, grosse, perlmutterglänzende Blätter; aus heissem Wasser scheidet es sich in sehr langen, spiessigen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt der völlig reinen Verbindung liegt noch höher, als Witting und Post ihn fanden, nämlich bei 137°.

Mein zweites Metaxylolsulfamid krystallisirt aus Wasser in biegsamen, flachen Nadeln, aus Alkohol in rosetteförmig vereinigten Nadeln oder in derberen Krystallen. Sein Schmelzpunkt liegt, wenn es ganz rein ist, bei 95—96°.

Das von Witting und Post beschriebene zweite, bei 123° schmelzende Sulfamid ist mir nicht begegnet. Die dritte Sulfonsäure des Metaxylols wird nach meinen Wahrnehmungen beim Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure nicht gebildet. (Allerdings habe ich keine rauchende Schwefelsäure angewandt.) Das einzig mögliche Sulfamid des Paraxylols schmilzt nahe bei 148°, kann also nicht mit dem fraglichen Körper identisch sein. Das Orthoxylol endlich bildet beim Auflösen in Schwefelsäure nur eine der beiden möglichen Sulfonsäuren, nämlich diejenige, welcher die Stellung 1, 2, 4 zukommt, und das Amid dieser Orthoxylolsulfonsäure schmilzt bei 144°.

Die Vermuthung von Witting und Post, dass aus den Xylolsulfamiden nach der Limpricht'schen Methode durch Salzsäure die Sulfonsäuren regenerirt werden können, kann ich als eine richtige bezeichnen. Ich habe auf diese Weise die Sulfonsäuren dargestellt. Die für die Abscheidung der besonders schön krystallisirenden ersten Metaxylolsulfonsäure geeignete Temperatur ist z. B. die von 145—155°. Nahe über 160° findet bereits die Zersetzung der Sulfonsäuren, d. h. die Abscheidung von Kohlenwasserstoff, statt.

Ich bin augenblicklich noch damit beschäftigt, die Stellung der Sulfongruppe in den beiden Metaxylolsulfonsäuren zu ermitteln.

Von weiteren Derivaten habe ich zunächst die Xylenole in Angriff genommen, kann sie aber in diesem Augenblick noch nicht genau beschreiben.

Die Xylenole des Para- und des Orthoxylols, von denen ich bereits grössere Mengen in ganz reinem Zustand besitze, sind feste, schön krystallisirbare Körper. Das erstere schmilzt bei 74.5° und siedet bei 210—211°; für das letztere liegt der Schmelzpunkt bei 61°, der Siedepunkt zwischen 223 und 225°.

Rostock, den 17. Mai 1877.

262. R. S. Dale und C. Schorlemmer: Umwandlung des Aurins in Rosanilin.

(Eingegangen am 28 Mai; verl. in der Sitzung von Hrn Eug. Sell.)

Das rothe Aurin oder Päonin, das sich durch die Einwirkung von Ammoniak auf Aurin bildet, enthält Stickstoff und giebt mit Aetzkali erhitzt ein Destillat, welches Anilin enthält. Erhitzt man es einige Tage mit alkoholischem Ammoniak auf 150°, so verschwindet die rothe Farbe und man erhält eine gelbliche Lösung; dieselbe Veränderung findet rascher bei 180° statt. Die Flüssigkeit enthält nun eine farblose, krystallinische Base, welche alle Eigenschaften des Rosanilins besitzt und auch entsteht, wenn man Aurin mit wässerigem Ammoniak auf 200° erhitzt; beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in ausgebildeten Krystallen ab. Sie löst sich in Essigsäure mit prachtvoll rother Farbe und mit starker Salzsäure giebt sie eine dunkelgelbe Lösung, welche mit Wasser verdünnt ebenfalls roth wird.

Wir haben unsere Base durch die bekannten Reactionen in Hofmann's Violett, Anilingrün und Anilinblau übergeführt und mit den verschiedenen Farbstoffen Seide, Wolle und mit gerbsaurem Antimonoxyd gebeizte Baumwolle gefärbt und legen Muster bei.

Ferner haben wir das Spectrum der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes ganz identisch mit dem von Rosanilinhydrochlorat gefunden.

Die Bildung der Base geht wohl nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{20}H_{14}O_3 + 3NH_3 = C_{20}H_{17}N_3 + 3H_2O.$$

Nach Hofmann aber hat das Rosanilin die Formel $C_{20}H_{19}N_3$, welche durch die Bildung von Caro's und Graebe's Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ bestätigt wird, während Aurin unzweifelhaft die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ hat.

Diese Punkte wird eine sorgfältige Untersuchung der Base und ihrer Salze wohl aufklären; wir wollen nur bemerken, dass es öfters vorkommt, bei der Analyse organischer Farbstoffe einen zu hohen Gehalt an Wasserstoff zu finden; ein Beispiel der Art bietet die klassische Untersuchung von Schunk über das Alizarin dar; seine Analysen führten zu der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ anstatt $C_{14}H_8O_4$

Wir glauben, dass Rosolsäure und Aurin identisch sind. Der Eine von uns, welcher zuerst die Wirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin studirte und den neuen Farbstoff mit Paraf zusammen patentirte, hat denselben später bei Gelegenheit unserer Arbeit über Aurin genauer untersucht. Indem er das Rohprodukt genau wie Aurin mit alkoholischem Ammoniak reinigte und die so erhaltene Verbindung mit Essigsäure zersetzte, erhielt er durch Krystallisation aus Weingeist Krystalle, die sich in nichts von Aurin unterschieden. Einige Analysen ergaben denselben Gehalt an Kohlenstoff wie Aurin; dagegen wurde der Wasserstoff stets zu hoch gefunden. Als er damals

erfuhr, dass Caro und Graebe sich mit demselben Gegenstand beschäftigten, setzte er seine Versuche nicht fort.

Diese zwei Chemiker geben in ihrer Arbeit über Rosolsäure an, dass es ihnen gelang, wenn auch viel schwieriger, als sie nach unserer Abhandlung erwarteten, ein Aurin, welches genau der Formel

$$C_{20}H_{14}O_3$$

entsprach, zu isoliren. Ausserdem erhielten sie häufig eine ebenso gut krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_7$, und drittens entstanden als Hauptprodukte immer sauerstoffreichere Substanzen.

Wir fanden nie die geringste Schwierigkeit ein reines Aurin zu erhalten.

Wir haben dasselbe wiederholt dargestellt und fanden es am besten das Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbad zu erwärmen und die Oxalsäure nur allmälig zuzusetzen, indem wir stets abwarteten, bis die Gasentwickelung aufhörte und die Operation beendigten, als noch viel freies Phenol vorhanden war

Zulkowsky hat kürzlich eine Notiz über Corallin veröffentlicht [1]). worin er angiebt, das Rohprodukt enthalte eine so bedeutende Menge eines harzartigen Körpers, dass es sich schwer begreifen liesse, wie derselbe bisher übersehen worden sei. Dieser Körper, der im reinen Zustande übrigens nicht blassroth, sondern ganz weiss ist, fiel uns beim Anfang unserer Arbeit über das Aurin in die Hände; wir gaben in unserer Abhandlung an, dass das rohe Aurin ein Gemisch verschiedener Körper sei; es enthält nämlich ausser der farblosen Verbindung auch noch einen dunkelrothen Farbstoff, der in Weingeist leichter löslich ist als Aurin und dessen Löslichkeit erhöht.

Wir haben uns mit der Untersuchung dieser Körper um so weniger befasst, als bei der Darstellung des Aurins nach der oben angegebenen Methode sich keiner derselben bildet und seine Bildung aus Oxalsäure und Phenol, sowie auch die aus Salicylaldehyd und Phenol kaum einen Zweifel lassen kann, dass es die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ hat.

---

263. Julius Thomsen: Die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

(Eingegangen am 26. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

In den letzten 4 Jahren habe ich meine thermochemischen Untersuchungen besonders auf die Affinitätsphänomene der Metalle gerichtet und im „Journal für praktische Chemie" eine grössere Anzahl Abhandlungen über diesen Gegenstand publicirt. Dieser Abschnitt meiner Untersuchungen nähert sich jetzt einem vorläufigen Abschluss, und

---

[1]) Diese Berichte X, 460.

es möchte desshalb wohl nicht ohne Interesse sein, die wichtigsten Zahlenresultate dieser umfangreichen Arbeit in systematisch geordneten Tafeln zusammengestellt zu sehen. Ich gebe heute die Resultate meiner Messungen der Lösungswärme einer grossen Anzahl Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

Die Lösungswärme ist für das durch die bestehende Formel angegebene Molekül berechnet und gilt für etwa 18° C.

Die Tafeln enthalten ferner die Wassermenge der entstandenen Lösung, in Molekülen ausgedrückt. Da es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist, den Wassergehalt der wasserhaltigen Verbindungen genau auf die durch die Formel ausgedrückte Anzahl Moleküle zu bringen, indem sie theils beim Trocknen verwittern, theils stark hygroskopisch sind, habe ich für die Mehrzahl der wasserhaltigen Verbindungen die durch die Analyse gefundene Anzahl Wassermoleküle beigefügt.

Die von mir gefundenen Werthe sind folgende:

Radical	Formel	Wassermoleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18° C.	Analyse
Kalium	KCl	200	− 4440 C.	—
	KBr	200	− 5080 -	—
	KJ	200	− 5110 -	—
Natrium	$NaCl$	100	− 1180 -	—
	$NaBr$	200	− 190 -	—
	NaJ	200	+ 1220 -	—
	$NaBr + 2H_2O$	300	− 4710 -	2.10 Mol.
	$NaJ + 2H_2O$	300	− 4010 -	2.04 -
Lithium	$LiCl$	230	+ 8440 -	—
Barium	$BaCl_2$	400	+ 2070 -	—
	$BaBr_2$	400	+ 4980 -	—
	$BaCl_2 + 2H_2O$	400	− 4930 -	1.98 -
	$BaBr_2 + 2H_2O$	400	− 4130 -	2.00 -
Strontium	$SrCl_2$	400	+ 11140 -	—
	$SrBr_2$	400	+ 16110 -	—
	$SrCl_2 + 6H_2O$	400	− 7500 -	6.00 -
	$SrBr_2 + 6H_2O$	400	− 7200 -	6.18 -
Calcium	$CaCl_2$	300	+ 17410 -	—
	$CaBr_2$	400	+ 24510 -	—
	CaJ_2	400	+ 27690 -	—
	$CaCl_2 + 6H_2O$	400	− 4340 -	6.07 -
Magnesium	$MgCl_2$	800	+ 35920 -	—
	$MgCl_2 + 6H_2O$	400	+ 2950 -	6.11 -
Aluminium	Al_2Cl_6	2500	+ 153690 -	—
Zink	$ZnCl_2$	300	+ 15630 -	—
	$ZnBr_2$	400	+ 15030 -	—
	ZnJ_2	400	+ 11310 -	—
Cadmium	$CdCl_2$	400	+ 3010 -	—
	$CdBr_2$	400	+ 440 -	—
	CdJ_2	400	− 960 -	—
	$CdCl_2 + 2H_2O$	400	+ 760 -	2.10 -
	$CdBr_2 + 4H_2O$	600	− 7290 -	4.06 -
Mangan	$MnCl_2$	350	+ 16010 -	—
	$MnCl_2 + 4H_2O$	400	+ 1540 -	3.88 -

Radical	Formel	Wasser-moleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18° C.	Analyse
	Fe_2Cl_6	2000	+ 63360 C.	—
Eisen	$FeCl_2$	350	+ 17900 -	—
	$FeCl_2 + 4H_2O$	400	+ 2750 -	—
Kobalt	$CoCl_2$	400	+ 18340 -	—
	$CoCl_2 + 6H_2O$	400	— 2850 -	5.80 Mol.
Nickel	$NiCl_2$	400	+ 19170 -	—
	$NiCl_2 + 6H_2O$	400	— 1160 -	6.02 -
	$CuCl_2$	600	+ 11080 -	—
Kupfer	$CuBr_2$	400	+ 8250 -	—
	$CuCl_2 + 2H_2O$	400	+ 4170 -	1.99 -
Blei	$PbCl_2$	1800	— 6800 -	—
	$PbBr_2$	2500	— 10040 -	—
Thallium	Tl_2Cl_2	9000	— 20200 -	—
	$HgCl_2$	300	— 3300 -	—
Quecksilber	$HgCl_4K_2 + H_2O$	600	— 16390 -	—
	$HgBr_4K_2$	660	— 9750 -	—
	HgJ_4K_2	800	— 9810 -	—
Phosphor	PCl_3	1600	+ 65140 -	—
Arsen	$AsCl_3$	450	+ 17580 -	—
Antimon	$SbCl_3$	900	+ 8370 -	—
	$AuCl_3$	900	+ 4450 -	—
	$AuBr_3$	2000	— 3760 -	—
Gold	$AuCl_3 + 2H_2O$	600	— 1690 -	2.10 -
	$AuCl_4H + 3H_2O$	450	— 5850 -	3.65 -
	$AuBr_4H + 5H_2O$	1000	— 11400 -	5.28 -
	$SnCl_2$	300	+ 350 -	—
	$SnCl_4$	300	+ 29920 -	—
Zinn	$SnCl_2 + 2H_2O$	200	— 5370 -	—
	$SnCl_4K_2 + H_2O$	600	— 13420 -	—
	$SnCl_6K_2$	800	— 3380 -	—
Titan	$TiCl_4$	1600	+ 57870 -	—
Silicium	$SiCl_4$	3000	+ 69260 -	—
Paladium	$PdCl_4K_2$	800	— 13630 -	—
	$PdCl_6K_2$	—	— 15000 -	—
	$PtCl_4K_2$	600	— 12220 -	—
	$PtCl_4Am_2$	600	— 8480 -	—
	$PtBr_4K_2$	800	— 10630 -	—
	$PtCl_6K_2$	—	— 13760 -	—
Platin	$PtBr_6K_2$	2000	— 12260 -	—
	$PtCl_6Na_2 + 6H_2O$	900	— 10630 -	5.98 -
	$PtBr_6Na_2 + 6H_2O$	800	— 8550 -	6.05 -
	$PtCl_6Na_2$	800	+ 8540 -	—
	$PtBr_6Na_2$	600	+ 9990 -	—
	HCl	300	+ 17310 -	—
Wasserstoff	HBr	400	+ 19940 -	—
	HJ	500	+ 19210 -	—
	NH_4Cl	200	— 3880 -	—
Ammon	NH_4Br	200	— 4380 -	—
	NH_4J	200	— 3550 -	—
Hydroxylamin	NOH_4Cl	200	— 3650 -	—
Platodiamin	$PtN_4H_{12}Cl_2 + H_2O$	400	— 8760 -	—
Triäthylsulfin	$SC_6H_{15}J$	267	— 5750 -	—

Diese vielen Zahlen werde ich hier nur mit wenigen Worten begleiten, denn ich hoffe später die Phänomene der Lösung ausführlicher besprechen zu können.

1) Die wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodverbindungen lösen sich in Wasser theils mit Wärmeentwickelung theils mit Wärmeabsorption. Die grösste Wärmeentwickelung habe ich beim Aluminiumchlorid beobachtet, denn sie beträgt 153690 C. für $Al_2\ Cl_6$; die grösste Wärmeabsorption beim Thalliumchlorür, nämlich — 20200 C. für $Tl_2\ Cl_2$.

2) Diejenigen wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, die sich in Wasser mit Wärmeentwickelung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser. In diese Gruppe gehören die Haloïdverbindungen von Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Sn. Beim Cadmium ist die Lösungswärme der wasserfreien Chlor- und Bromverbindung positiv, und beide Körper verbinden sich mit Wasser; beim Jodcadmium ist dagegen die Lösungswärme negativ, und dieser Körper scheint sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zu verbinden. Beim Gold ist die Lösungswärme positiv für das wasserfreie Chlorid, $AuCl_3$, dagegen negativ für das Bromid, $AuBr_3$; ersteres bildet mit Wasser die krystallisirte Verbindung $AuCl_3 + 2H_2O$ (vergl. meine Abhandlung im Journal f. prakt. Chemie XIII, 340), letzteres scheint dagegen kein Hydrat zu bilden. Beim Natrium ist die Wärmetönung überhaupt nur gering; sie ist positiv für die Jodverbindung, welche bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser verbunden krystallisirt; sie ist fast Null für Bromnatrium, dessen Hydrat wohl bei gewöhnlicher Temperatur gebildet wird, aber leicht zersetzbar ist, und sie ist schwach negativ, — 1180 C., für Chlornatrium, welches nur bei niederer Temperatur sich mit Waser verbindet.

3) Die wasserhaltigen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen lösen sich fast alle mit Wärmeabsorption in Wasser; doch giebt es einige, wie $MgCl_2 + 6H_2O$, $MnCl_2 + 4H_2O$, $FeCl_2 + 4H_2O$, $CdCl_2 + 2H_2O$ und $CuCl_2 + 2H_2O$, die sich mit Wärmeentwickelung im Wasser lösen; für das letztgenannte Salz ist die Wärmetönung am grössten, nämlich 4170 C. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass sich von diesen Körpern Verbindungen mit einem grösseren Wassergehalt darstellen lassen.

4) Die Wärmetönung der Hydratbildung ist positiv; sie resultirt als Differenz zwischen der Lösungswärme der wasserfreien und derjenigen der wasserhaltigen Verbindung, die Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von Wasser entspringt theils aus der latenten Wärme des Wassers, theils aus der Affinität der Haloidverbindung zum Wasser; wäre das Wasser in den krystallisirten wasserhaltigen Verbindungen als Eis zugegen, so würde die erste Grösse für jedes

Molekül Wasser 1440 C. betragen. Die Grösse der Wärmeentwickelung ist von der Anzahl der aufgenommenen Wassermoleküle abhängig, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Hydratwärme für 6 Mol. H_2O.		Hydratwärme für 2 Mol. H_2O.	
$MgCl_2$	32970 C.	$BaBr_2$	9110 C.
$SrBr_2$	23310 -	$BaCl_2$	7000 -
$SrCl_2$	18640 -	$CuCl_2$	6910 -
$CaCl_2$	21770 -	$AuCl_3$	6140 -
$CoCl_2$	21190 -	$SnCl_2$	5720 -
$NiCl_2$	20330 -	NaJ	5230 -
$PtCl_6Na_2$	19170 -	NaBr	4520 -
$PtBr_6Na_2$	18540 -	$CdCl_2$	2250 -

Hydratwärme für 4 Mol. H_2O.	
$MnCl_2$	14470 C.
$FeCl_2$	15150 -
$CdBr_2$	7730 -

Ein Mol. $MgCl_2$ verbindet sich demnach mit 6 Mol. Wasser unter einer Wärmeentwickelung von 32970 C. Für die andern, 6 Mol. H_2O enthaltenden Haloïdverbindungen ist die Hydratwärme nicht sehr verschieden; als Mittelwerth erhielt man etwa 21000 C. Für die Haloïdverbindungen mit 4 und 2 Mol. Wasser sind die Unterschiede bedeutender. Auffallend klein ist die Wärmetönung bei der Hydratbildung des Cadmiumchlorids, denn 1 Mol. $CdCl_2$ verbindet sich mit 2 Mol. H_2O mit einer Wärmeentwickelung von nur 2250 C.; da die latente Wärme zweier Moleküle Wasser 2880 C. beträgt, würde wasserfreies Cadmiumchlorid und Eis sich mit Wärmeabsorption verbinden, falls dieser Process möglich wäre.

5) Die Grösse der Lösungswärme der wasserfreien Haloïdverbindungen scheint verschiedenen Gesetzen zu gehorchen. Die Haloïdverbindungen der Metalle der alkalischen Erden zeigen folgende Regelmässigkeit:

	Q = Cl	Q = Br	Q = J
BaQ_2	2070 C.	4980 C.	—
SrQ_2	11140 -	16110 -	—
CaQ_2	17410 -	24510 -	27690 C.
MgQ_2	35920 -	—	—

Es ist hier die Lösungswärme der wasserfreien Haloïdverbindungen grösser für die Brom- als für die Chlorverbindung, grösser für die Jod- als für die Bromverbindung, sie steigt mit der wachsenden Atomzahl des elektronegativen Bestandtheils. Gleichzeitig steigt die Lösungswärme regelmässig vom Barium zum

Magnesium d. h. mit dem abnehmenden Atomgewicht des elektropositiven Bestandtheils der Verbindungen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Gruppe der Alkali-Metalle, deren Lösungswärme hier der Vergleichung halber für das doppelte Molekül angegeben wird:

	Q = Cl	Q = Br	Q = J
$Tl_2 Q_2$	— 20200 C.	—	—
$K_2 Q_2$	— 8880 -	— 10160 C.	— 10220 C.
$Na_2 Q_2$	— 2360 -	— 380 -	+ 2440 -
$Li_2 Q_2$	+ 16880 -	—	—

Auch hier steigt die Lösungswärme mit der abnehmenden Atomzahl des elektropositiven Bestandtheils von — 20200 C. für Chlorthallium bis + 16880 C. für Chlorlithium. Ebenfalls beobachtet man beim Natrium, dass die Lösungswärme mit der steigenden Atomzahl des elektronegativen Bestandtheils wächst; das Natrium und wahrscheinlich auch das Lithium schliesst sich demnach ganz den oben besprochenen Metallen an, während das Kalium und wahrscheinlich auch Thallium sich in der letzten Beziehung von ihnen trennt; es hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass diese beiden Metalle keine wasserhaltige Haloïdverbindung bilden.

Interessant ist es, die Lösungswärme der wasserfreien Chlorverbindungen dieser beiden Gruppen mit einander zu vergleichen. Es stellt sich nämlich annähernd dieselbe Differenz heraus; nämlich es ist die Differenz der Lösungswärme

zwischen	$Ba Cl_2$	und	$Tl_2 Cl_2$	22270 C.
-	$Sr Cl_2$	-	$K_2 Cl_2$	20020 -
-	$Ca Cl_2$	-	$Na_2 Cl_2$	19770 -
-	$Mg Cl_2$	-	$Li_2 Cl_2$	19040 -

Auch die Verbindungen der Formel $R_2 Cl_6$ zeigen dasselbe Phänomen, dass die Lösungswärme für äquivalente Mengen desto grösser wird, je geringer das Atomgewicht des elektropositiven Bestandtheils ist; es ist nämlich für:

	Lösungswärme	Atomgewicht des Metalls
$Au_2 Cl_6$	8900 C.	— 196
$Sb_2 Cl_6$	17700 -	— 122
$As_2 Cl_6$	35160 -	— 75
$Fe_2 Cl_6$	63360 -	— 56
$P_2 Cl_6$	130280 -	— 31
$Al_2 Cl_6$	153690 -	— 27

Während die Lösungswärme der Haloïdverbindungen der Metalle der alkalischen Erden mit der wachsenden Atomzahl des elektro-

negativen Bestandtheils wächst, ist das Umgekehrte der Fall mit den Haloïdverbindungen der schweren Metalle; denn bei diesen ist die Lösungswärme der Chlorverbindung grösser als diejenige der Bromverbindung, diejenige dieser grösser als die der Jodverbindung, indem man den absoluten Werth (d. h. ob positiv oder negativ) ins Auge fasst.

Es ist z. B. die Lösungswärme für:

	Q = Cl	Q = Br	Q = J
ZnQ_2	15630 C.	15030 C.	11310 C.
CuQ_2	11080 -	8250 -	—
CdQ_2	3010 -	440 -	— 960 -
PbQ_2	— 6000 -	— 10040 -	—
AuQ_3	+ 4450 -	— 3760 -	—

Die Lösungswärme ist demnach hier am grössten für die Chlorverbindung, am kleinsten für die Jodverbindung, während das Umgekehrte der Fall war in der Reihe der Chloride der alkalischen Erdmetalle.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium, Mai 1877.

---

264. Julius Thomsen: Die partielle Zersetzung und die Esterbildung.

(Eingegangen am 26. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell)

Die Abhandlung des Herrn J. H. van't Hoff: Die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntniss der Esterbildung (diese Berichte X. S. 669) erinnert mich an meine im Jahre 1869 in Poggendorff's Annalen B. 138, S. 65 gedruckte Abhandlung: Ueber die Berthollet'sche Affinitätstheorie. In der ersten Abhandlung ist die partielle Zersetzung der Alkohole durch Säuren oder die Esterbildung Gegenstand der Untersuchung, in der letztgenannten Abhandlung dagegen die partielle Zersetzung der Salze durch Säuren. Herr van't Hoff benutzt die von Berthelot und Péan de St. Giles gewonnenen experimentellen Resultate über die Esterbildung als Grundlage für seine Berechnungen, während in meiner Abhandlung aus der von mir gemessenen Wärmetönung bei den partiellen Zersetzungen der Salze durch Säuren die Grösse der Zersetzung abgeleitet wurde. In beiden Abhandlungen wird versucht die Grösse der Zersetzung durch Formeln auszudrücken, und das Resultat ist in beiden Abhandlungen genau dasselbe. Herr van't Hoff gelangt genau zu denselben Formeln wie ich und selbst die Constante unserer Formeln ist gleich gross.

Die Esterbildung ist eine partielle Zersetzung, die erst nach und nach sich einem Maximum nähert, denn die Reaction verläuft nur langsam; die Reaction der Säure auf ein Salz in wässeriger Lösung ist ebenfalls eine partielle Zersetzung, aber die Reaction verläuft fast momentan, und das Maximum wird fast gleich erreicht. Das Maximum der Esterbildung entspricht demnach der Grösse der partiellen Zersetzung des Salzes durch eine Säure.

Ebenso wie die relative Menge der bei der Esterbildung reagirenden Körper: Alkohol, Säure, Wasser und Ester, auf den Verlauf der Reaction und auf ihr Maximum einen Einfluss übt, so ist auch die Grösse der Zersetzung des Salzes durch eine Säure von der relativen Menge dieser Körper und ihrer Zersetzungsprodukte abhängig. Durch zahlreiche Versuche haben die genannten Forscher diesen Einfluss bezüglich der Esterbildung nachgewiesen, ebenso wie ich in der citirten Abhandlung diesen Einfluss der reagirenden Körper auf die Salzzersetzung gemessen habe.

Zur Verständniss der Formeln ist nun zu erinnern, dass die Quantität der auf einander reagirenden Körper in beiden Fällen durch die Anzahl Aequivalente, welche zugegen sind, angegeben wird. Für einatomige Alkohole, Säuren, Ester und Wasser ist das Aequivalent gleich dem Molekül. Für Salpetersäure und Natriumnitrat ist das Aequivalent 2 Moleküle, wenn es für Schwefelsäure und Natriumsulfat gleich 1 Molekül gesetzt wird. Nun entsprechen in den von mir und den von Herrn van't Hoff entwickelten Formeln:

Thomsen.			van't Hoff.		
α	Aeq.	Natriumsulfat	k	Aeq.	Alkohol
β	-	Salpetersäure	1	-	Säure
γ	-	Schwefelsäure	q	-	Wasser
δ	-	Natriumnitrat	0	-	Ester

indem die Flüssigkeit vor der Reaction die Bestandtheile in der angegebenen Quantität enthält; die Säuren und Salze sind selbstverständlich als wässerige Lösungen zugegen. Meine Formeln haben eine etwas allgemeinen Charakter, da ich die Gegenwart aller 4 Körper von Anfang an voraussetze, während van't Hoff nur 3 Körper reagiren lässt, indem kein fertig gebildeter Ester vor der Reaction zugegen ist.

Wenn durch die Reaction der Säuren und Salze x Aeq. Natriumsulfat zersetzt wird, dann findet folgende Reaction statt:

$$n^2 (\alpha - x)(\beta - x) = (\gamma + x)(\delta + x)$$

vergleiche meine citirte Abhandlung Seite 94, Formel 10; es ist n^2 eine Constante, die später bestimmt wird. Diese Formel ist von Herrn Quedberg entwickelt worden (vgl. Études sur les affinités chimiques par C. M. Quedberg et P. Waage, Christiania 1867, pag. 7).

Wenn bei der Esterbildung u Moleküle Alkohol zersetzt werden, dann findet nach Herrn van't Hoff, S. 672, Formel 1, folgende Reaction statt:

$$\frac{C_1}{C_2}(1-u)(k-u) = u(q+u).$$

Wird nun in der ersten Formel α, β, γ, δ und x durch k, 1, q, 0 und u ersetzt, so resultirt die letzte Gleichung, indem die Constante $\frac{C_1}{C_2}$ der Constante n^2 entspricht.

Um die Constante n^2 zu bestimmen, untersuchte ich die Grösse der Zersetzung des Natriumsulfats für den Fall:

$$\alpha = \beta = 1$$
$$\gamma = \delta = 0$$

d. h. wenn gleiche Aequivalente Natriumsulfat und Salpetersäure auf einander reagiren. Ich fand dann l. c S. 89 und 95

$$x = \frac{2}{3}$$

d. h. dass durch 1 Aeq. Salpetersäure $\frac{2}{3}$ Aeq. Natriumsulfat zersetzt werden. Es wird demnach die Constante

$$n^2 = 4.$$

Ganz denselben Weg verfolgt Herr van't Hoff zur Bestimmung seiner Constante, indem $k = 1$ und $q = 0$ gesetzt wird; d. h. der Grenzwerth der Esterbildung für gleiche Aequivalente Alkohol und Säure wird gesucht. Nun zeigen die Versuche von Berthelot und de St. Giles, dass der Grenzwerth 66.6 pCt. ist, d. h. wenn gleiche Moleküle Alkohol und Säure auf einander reagiren, wird $\frac{2}{3}$ Mol. Alkohol in Ester verwandelt. Es ist demnach u gleich $\frac{2}{3}$, und die Constante $\frac{C_1}{C_2}$ wird gleich 4, erhält demnach ganz denselben Werth, wie in den Versuchen mit Salzen und Säuren.

Die Formeln, welche einerseits für die Zersetzung des Natriumsulfats durch Salpetersäure, andererseits für die Esterbildung gelten, sind demnach ganz identisch. So entspricht meine Formel 12 S. 95 der van't Hoff'schen Formel 4 S. 674, während die Formel 5

$$u = \tfrac{2}{3}(k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1})$$

welche für die Esterbildung gilt, wenn kein Wasser zugegen ist, ganz mit meiner Formel

$$x = \tfrac{2}{3}(1 + \beta - \sqrt{(1+\beta)^2 - 3\beta})$$

identisch ist. Die erste entspricht der Wirkung von 1 Mol. Säure auf k Mol. Alkohol, die letzte derjenigen von 1 Mol. Natriumsulfat auf β Mol. Salpetersäure, und die Uebereinstimmung der Formeln mit den experimentellen Daten ist in beiden Fällen ausserordentlich befriedigend.

Da nun ferner die Versuche zeigen, dass der Grenzwerth der Esterbildung innerhalb gewisser Grenzen von der Temperatur unabhängig ist, und da ich durch zahlreiche Versuche, die ich schon vor mehreren Jahren durchgeführt habe und deren Detail ich recht bald publiciren werde, dargelegt habe, dass die partielle Zersetzung in wässeriger Lösung ebenfalls nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird, darf es wohl erwiesen sein, dass für die Esterbildung und für die partielle Zersetzung der Salze durch Säuren in wässeriger Lösung genau dieselben Gesetze gelten.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium, Mäi 1877.

---

265. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme der Chlorsäure.
(Eingegangen am 26. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell).

Vor einigen Jahren habe ich meine Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Bildung der Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods publicirt (Jounal f. prakt. Chemie, 2. Reihe XI, 133). Diese Untersuchung ist nun bezüglich der Chlorsäure von Hrn. Berthelot wiederholt worden, und seine Resultate stimmen recht gut mit den meinigen überein (Ann. chim. phys. V, 10, 377). Die von Hrn. Berthelot benutzte Methode ist ganz dieselbe, welche ich benutzt habe, nämlich die Reduction der Chlorsäure in wässriger Lösung mittelst schwefliger Säure; während aber ich eine Lösung von freier Chlorsäure benutzte, hat Hr. Berthelot eine Lösung von Bariumchlorat angewandt. Die Wärmetönung bei der Reduction der Chlorsäure mittelst schwefliger Säure ist

$$(ClO_3\,HAq,\ 3\,SO_2\,Aq) = \begin{cases} 206320\ \text{C.} & \text{(Thomsen)} \\ 209700\ \text{-} & \text{(Berthelot).} \end{cases}$$

Den Unterschied dieser beiden Resultate, etwa 1½ pCt., glaubt Hr. Berthelot dadurch erklären zu können, dass er eine gewogene Menge des krystallisirten Bariumchlorats benutzt hat, während ich eine „titrirte“ Lösung von Chlorsäure benutzt haben sollte, und dass die letzte Methode nicht so scharf sei wie die erste. Es beruht diese Annahme aber auf einen Irrthum, denn auch ich habe krystallisirtes Bariumchlorat benutzt, nur dass ich die gewogene Menge desselben vor dem Versuche mittelst Schwefelsäure zersetzte, während Hr. Berthelot die Zersetzung durch die sich bildende Schwefelsäure vollzog. Die Genauigkeit in der Bestimmung der Concentration der Chlorsäurelösung ist demnach gleich gross in beiden Fällen, und die Abweichung von 1½ pCt. im Resultat muss demnach aus anderen Quellen entspringen d. h. in der Menge der entwickelten Wärmemenge.

Ob nun der eine oder der andere von uns die grösste Genauigkeit erreicht hat, lässt sich nicht entscheiden, um so weniger als Hr.

Berthelot, wie gewöhnlich, kein Detail bezüglich der eigentlichen calorimetrischen Messung sondern nur das Resultat mittheilte.

Eine ähnliche kleine Abweichung zeigt die Bestimmung der Neutralitätswärme der Chlorsäure.

$$(\mathrm{Ba\,Ag},\ 2\,\mathrm{ClO_3\,HAq}) = \begin{cases} 28050\ \mathrm{C.} & \text{(Thomsen)} \\ 27600\ \text{-} & \text{(Berthelot).} \end{cases}$$

(Vgl. meine Abhandlung X in Pogg. Ann. 143, 531).

Aus diesen beiden Werthen wurde nun die Wärmetönung verschiedener Reactionen berechnet. Ich habe unten die Resultate, wie ich sie gefunden habe, mit den von Hrn. Berthelot berechneten zusammengestellt.

	Thomsen.	Berthelot.	
(Cl_2, O_5, Aq)	— 20480 C.	— 25000 C.	
(Cl, O_3, H, Aq)	+ 23940 -	+ 22500 -	
(Cl, H, Aq, O_3)	— 15380 -	— 16800 -	
(Cl, K, O_3)	— 9760 -	— 11000 -	
(Cl, O_3, K)	+ 95800 -	+ 94600 -	u. s. w.

Ein Irrthum hat sich in die Abhandlung Hrn. Berthelot's bezüglich der unterchlorigen Säure eingeschlichen; denn es ist nach meiner Abhandlung XIV (Journal f. prackt. Chemie (2) XI, 136)

$$(\mathrm{Cl_2O}) = -\ 18040\ \mathrm{C.}$$
$$(\mathrm{Cl_2O\,Aq}) = -\ 8600\ \text{-}$$

während Hr. Berthelot die Zahlen — 15200 nnd — 5800 C. benutzt.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium, Mai 1877.

---

266. L. Brieger: Ueber die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente.

(Eingegangen am 28. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

Die letzten Arbeiten von Nencki[1]), sowie auch die von Jeanneret[2]) über die Zersetzung von Eiweiss und Gelatine bei der Fäulniss mit Pancreas haben sowohl über die Produkte der Fäulniss als auch über das Wesen derselben wichtige Aufschlüsse verschafft. Nachdem nun Nencki[3]) auf Grund seiner Untersuchungen betonte, „dass die normale Darmverdauung zum guten Theil Fäulniss ist", wurde es wünschenswerth, auch die Produkte der Zersetzung unserer Nahrungsstoffe im Darme einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Nencki und unter dessen Anleitung

[1]) Ueber die Zersetzung des Eiweiss und der Gelatine bei der Fäulniss mit Pancreas. Bern 1876, p. 37.

[2]) Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten Pancreasfermente bei Luftabschluss. Inauguraldissertation Leipzig 1877 und Kolbe's Journal für practische Chemie 1877.

[3]) Ueber das Indol. Diese Berichte VIII, S. 728.

habe ich seit Beginn des verflossenen Winters eine Reihe von Untersuchungen hierüber unternommen und obgleich meine Arbeiten noch nicht zum Abschlusse gediehen sind, sehe ich mich veranlasst, die bis jetzt erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, bewogen durch die letzten Publikationen von Baumann[1]) und Salkowski[2]), um mir dieses Gebiet der Untersuchung zu reserviren.

Die Verarbeitung der Produkte der einzelnen Abschnitte des Darmrohrs vom Menschen bietet wegen der Schwierigkeit sich grosse und doch zur Bearbeitung nothwendige Quantitäten auf einmal zu verschaffen, weniger Aussicht auf erfolgreichen Gang der Untersuchung. Ich habe daher zunächst vorgezogen, mich mit der Zusammensetzung der nicht resorbirten Umsetzungsprodukte des Dickdarms bekannt zu machen, indem ich erwarten durfte durch die genaue Kenntniss der einzelnen Bestandtheile in den Fäces, dieselben auch leichter bei der Untersuchung des Dünndarminhaltes auffinden zu können.

Ich habe mich zuerst mit der Untersuchung der flüchtigen Bestandtheile der Excremente aus sauerer Lösung beschäftigt. Es wurden dabei die flüchtigen Fettsäuren: Essigsäure, normale und Isobuttersäure, sowie die aromatischen Substanzen: Phenol, Indol und eine neue dem Indol verwandte Substanz, die ich Skatol nennen werde, erhalten.

Vorausschicken will ich, dass dazu nur die normalen Fäces von Gesunden und Reconvalescenten der hiesigen medicinischen Klinik verwendet wurden, und sorgfältig darauf geachtet wurde, dass bei etwaigem Arzneigebrauch für meine Untersuchungen indifferente Stoffe (Acid. muriat., Natr. bicarb. etc.) verabreicht wurden.

Die Isolirung der flüchtigen Fettsäuren geschah wie folgt:

Die täglichen Excremente von 8—10 Individuen wurden mit Wasser zu einem Brei angerührt, von den gröberen Beimengungen mittelst Filtriren durch ein Drahtnetz befreit, mit 20 Cc. englischer Schwefelsäure angesäuert und aus einer tubulirten Glasretorte destillirt, das saure Destillat genau mit Natronlauge neutralisirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Bei hinreichender Concentration krystallisirt das essigsaure Natrium aus. Der Krystallbrei wurde mit absolutem Alkohol übergossen, von dem essigsauren Salze filtrirt und das Filtrat nach Verjagung des Alkohols mit Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedenen öligen Säuren wurden über Chlorcalcium, dem etwas Aetzbaryt, um etwa freigewordene Salzsäure zu binden, zugesetzt worden, getrocknet und rectificirt.

Bei dieser Darstellung der Fettsäuren konnte ich wiederholt beobachten, dass bei ihrer Rectification der Quecksilberfaden rasch auf 120° C.

[1]) Ueber die Bildung von Phenol bei der Fäulniss von Eiweisskörpern. Diese Berichte X, S. 685.

[2]) Ueber die Bildung des Phenols im Thierkörper. Ebendaselbst X, S. 842.

stieg, allmählig auf 160° sich erhob und bei 160—165° C. die höchst siedende Fraction überging. Die zwischen 120—160° übergehende Hauptmenge wurde noch einmal destillirt und die zwischen 158—165° C. bei 720 Bst. übergegangene Fraction in das Silbersalz verwandelt. Eine Silberbestimmung des so erhaltenen Salzes ergab 55.73 pCt. Ag. Buttersaures Silber verlangt 55.28 pCt. Ag. Die unter 158° C. siedende Fraction wurde in der Erwartung, dass sie ein Gemisch von Essig- und normaler Buttersäure sei, mit kohlensaurem Guanidin neutralisirt und durch Erhitzen des Guanidinsalzes in das entsprechende Guanamin übergeführt, um so auch durch die Krystallform des Guanamins der normalen Buttersäure die Anwesenheit derselben zu constatiren. Wider Erwarten war die erhaltene Base schwerer löslich in Wasser als das Guanamin der normalen Buttersäure und zeigte unter dem Mikroskope die für das Guanamin der Isobuttersäure so charakteristischen spitzen Rhomboëder. Ein Vergleich der frisch aus reiner Isobuttersäure dargestellten Base zeigte, dass das Guanamin der Säure aus Fäces mit dem der reinen Isobuttersäure identisch war. Etwa $\frac{3}{4}$ der flüchtigen Fettsäuren der Fäces macht die Essigsäure aus. Man braucht das Acetat nur einmal aus Alkohol umzukrystallisiren, um es völlig rein zu erhalten. 0.791 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren 0.3124 oder 39.5 pCt. H_2O. Die Formel $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$ verlangt 39.7 pCt. H_2O und 0.4786 Gr. des trockenen Salzes gaben 0.412 Gr. SO_4Na_2 oder 27.9 pCt. Na. Für $C_2H_3O_2Na$ wurden berechnet 28.04 pCt. Na. Ausser Essig- und den beiden Buttersäuren kommen in minimalen Spuren noch höhere Fettsäuren vor, die ich jedoch erst bei der Destillation von etwa 50 Kilo menschlicher Excremente isolirt habe und mit deren Untersuchung ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Für die Isolirung der flüchtigen aromatischen Substanzen wurde nach mehrfachen Versuchen folgendes Verfahren als das zweckmässigste befunden:

5—6 Kilo frischer Fäces werden mit 8 Liter Wasser zu einem Brei angerührt, mit 150—200 Cc. 30-procentiger Essigsäure angesäuert und in einer kupfernen Blase auf dem Sandbade destillirt, bis die Menge des übergegangenen Destillats etwa 6 Liter beträgt. Das Destillat wurde mit Natron neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung auf ein kleines Volumen abdestillirt. Der Rest des Aethers in einer kleinen Schale verdunstet, hinterlässt einen geringen öligen Rückstand, der beim Stehen an der Luft meistentheils krystallinisch erstarrt und wesentlich aus Skatol besteht neben geringen Quantitäten von Phenol, Indol und anderen unbekannten Substanzen, die ich wegen der geringen Menge nicht näher charakterisiren konnte. Der ätherische Rückstand mit wenig heissem Wasser gekocht, löst sich zum grössten Theil auf und beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das Skatol aus, während die geringen Mengen

anderer Substanzen, namentlich Indol, in Lösung bleiben. Das Skatol, wie ich diese aus der heissen, wässerigen Lösung krystallisirende Substanz nennen will (von *τὸ σκατὸς* = Fäces) scheidet sich in unregelmässig gezähnelten, glänzenden, dem Indol ähnlichen Blättchen aus, die, noch gefärbt, durch wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser schneeweiss erhalten werden. Die Krystalle besitzen einen äusserst unangenehmen, anhaftenden, specifisch fäcalen Geruch. Ihr Schmelzpunkt wurde nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation bei 93—95° C. gefunden. In Wasser ist es etwas schwerer löslich als Indol; leicht ist es von letzterem kenntlich dadurch, dass es von Chlorwasser nicht gefärbt wird und die wässerige Lösung des Skatols mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt, gar keinen rothen Niederschlag, sondern eine weisse Trübung giebt. In warmer verdünnter Salpetersäure löst es sich auf, scheidet sich jedoch beim Erkalten unverändert aus. Längere Zeit mit Salpetersäure gekocht wird es zersetzt, wobei nach Nitrophenol riechende Dämpfe entstehen.

Vom Naphtylamin, dem es an Geruch etwas ähnelt, unterscheidet es sich abgesehen von dem Schmelzpunkt (Naphtylamin schmilzt bei 50°) und der Krystallform auch besonders noch dadurch, dass die concentrirte wässerige Lösung des Skatols mit salpetersaurem Silberoxyd gekocht keine Trübung oder Farbenveränderung giebt, während, wie bekannt, Spuren von Naphtylamin mit Silbernitrat erwärmt in den Piria'schen Farbstoff, das Naphthameïn, übergehen. Leider haben die Elementaranalysen mit Präparaten verschiedener Darstellung keine übereinstimmenden Zahlen gegeben. Es scheint den Krystallen eine kohlenstoff- und wasserstoffreichere Substanz anzuhaften. Wenigstens ergaben die Präparate nach zweimaligem Umkrystallisiren einen niedrigeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. So ergab das einmal umkrystallisirte Präparat 84.80 pCt. C und 7.93 pCt. H. Ein zweimal dagegen aus Wasser umkrystallisirtes, bei 93° C. schmelzendes Präparat gab 83.19 pCt. C und 7.61 pCt. H bei wiederholter Analyse 82.81 pCt. C und 7.2 pCt. H. Ein anderes ebenfalls zweimal umkrystallisirtes Präparat lieferte aber 11.6 pCt. N. Ich hoffe jedoch bald über die Zusammensetzung dieser interessanten Substanz ins Klare zu kommen. Sie bildet die Hauptmenge der flüchtigen aromatischen Bestandtheile der menschlischen Fäces. Indol kommt daneben nur in Spuren vor, so dass erst bei der Destillation so grosser Mengen Excremente in dem Filtratwasser von der ersten Krystallisation des Skatols durch rauchende Salpetersäure geringe Mengen Indol nachgewiesen werden konnten. In Substanz reines Indol zu isoliren ist mir nicht gelungen, trotzdem ich dazu Filtrate von Skatol von über 50 Kilo Fäces vereinte.

Im Gegensatz hierzu fand ich, dass Hundefäces sowohl nach ausschliesslicher Fleisch- als wie auch Brodnahrung kein Skatol, son-

dern Indol und daneben ein gelbes Oel von widrigem, eigenthümlichen reizenden Geruch lieferten. Dieses gelbe Oel, welches ich bis jetzt aus den Hundefäces nicht in analysirbarem Zustande erhalten konnte, das aber die Hauptmenge der flüchtigen Bestandtheile derselben bildet, habe ich mehrfach bei der Destillation menschlicher pathologischer Flüssigkeiten gewonnen, so aus Abscessen bei Osteomyelitis und mehrere Male aus stinkenden Pleural- und Peritonealergüssen von am Puerperalfieber verstorbenen Frauen. Die auffallende Erscheinung, dass in den menschlichen Fäces fast nur Skatol vorkommt, veranlasste mich den Darminhalt von durch äussere Ursachen plötzlich verstorbenen Menschen zu destilliren. Constant wurden darin neben Skatol auch erhebliche Mengen Indol gefunden. Auch ergaben 170 Gr. menschliches Pankreas nach 4tägiger Fäulniss bei 40° C. kein Skatol, sondern nur Indol.

In Typhusstühlen wurde kein Skatol gefunden. Zweifellos ist das Skatol identisch mit der Substanz, welche Secretan[1]) im hiesigen Laboratorium nach 6monatlicher Fäulniss von Eiereiweiss unter Wasser erhalten hat. Eine von Prof. Nencki aufbewahrte Probe konnte mit dem Skatol aus Fäces verglichen und als identisch erkannt werden.

Welche Ursachen es bedingen, dass bei der Fäulniss im menschlichen Dickdarm im Gegensatz vom Hunde fast nur Skatol und kein Indol entsteht, bleibt vorläufig unaufgeklärt.

Skatol, Kaninchen unter die Haut gespritzt, geht als eine Farbstoff liefernde Substanz in den Harn über. Wie Jaffé[2]) bemerkt, giebt menschlicher Harn, der in der Norm nur Spuren von Indican enthält, mit Salzsäure und Chlorkalk versetzt eine rothe oder violette Färbung. Nach Jaffé rührt diese Färbung nicht von Indican her, sondern von unbekannten durch das Chlor veränderten Harnbestandtheilen. Dieser unbekannte Stoff ist das Skatol.

Wird Kaninchen, denen zuvor die Blase entleert wurde, Skatol unter die Haut injicirt (0.01 Gr. in lauwarmem Wasser gelöst), so gab der nach 5 Stunden entnommene Urin schon mit roher Salzsäure allein versetzt diese violettrothe Farbe, wie man sie durch Zusatz von roher Salzsäure zu menschlichem Harn beobachtet. Selbstverständlich zeigte der vorher zur Controlle ausgepresste Urin keine Aenderung weder bei Salzsäure- noch Chlorkalkzusatz.

Aus der gefärbten Lösung scheidet sich ein schmutzigvioletter Farbstoff aus, der kein Indigo ist, trocken erhitzt nicht sublimirt und amorph ist. In absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure

[1]) Recherches sur putréfaction de l'albumen et sur sa transformation en graisse. Dissertation inaugurale. Genève 1876, p. 14.

[2]) Ueber die Ausscheidung des Indicans unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen. Virchow's Archiv Bd. 70.

löst er sich mit weinrother Farbe. Vollständiger wird dieser Farbstoff durch Salzsäure und einige Tropfen Chlorkalklösung abgeschieden.

Ich habe diese Injectionsversuche mehrfach, aber stets mit gleichem Resultate wiederholt. Da das Skatol ein normales Produkt der Darmfäulniss beim Menschen ist, so erklärt sich hieraus das verschiedenartige Verhalten des menschlichen Harns bei der Indicanprobe. Ist mehr Indol im Darm entstanden resp. resorbirt worden, so überwiegt die Farbe des Indigo und die Probe erscheint dann dunkelgrün oder blau. Ist mehr Skatol resorbirt worden, so ist die Probe violettroth.

Das Phenol ist ein constanter Bestandtheil der menschlichen Fäces, was nicht verwundern kann, seitdem Baumann es als constantes Produkt der Fäulniss erkannte. Zu seiner Darstellung wurden die Mutterlaugen von der ersten Krystallisation des Skatols mit Kalilauge versetzt und destillirt. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis im Destillat weder Indol noch Skatol nachzuweisen war. Der Rückstand in der Retorte wurde sodann mit Schwefelsäure angesäuert, von einem stets dabei entstehenden amorphen Körper filtrirt und von neuem destillirt. Das jetzt erhaltene Destillat giebt mit Eisenchlorid eine violette Farbe und durch Zusatz von Bromwasser wird daraus Tribromphenol als flockiger, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag ausgefällt. Ich erhielt von ca. 50 Kilo Fäces 0.2496 Gr. Tribromphenol, welches durch Sublimation gereinigt wurde und sodann bei 95° C. schmolz.

Neben dem Phenol scheinen noch andere ihm nahestehende Substanzen dabei aufzutreten, wenigstens hatte das Destillat immer einen starken kreosotähnlichen Geruch. Ich brauche kaum zu erwähnen, dass die zur Darstellung des Phenols verwendeten Excremente von Individuen herrührten, die weder Salicylsäure noch Phenol als Arznei gebrauchten. Auch wurde das Phenol in verschiedenen Versuchen nach der obigen Methode stets erhalten.

Schon die bisherigen Resultate zeigen zur Genüge, dass die specifischen Produkte der Fäulniss normale Bestandtheile der Darmverdauung sind. Abgesehen von der Bedeutung dieser Untersuchungen für die Erkenntniss der Fäulniss und des normalen Zerfalls unserer Nahrungsstoffe im Darm, wird hier auch ein reiches Feld für die Pathologie des Stoffwechsels eröffnet.

Bern, im Mai 1877.

---

267. M. Nencki: Zur Kenntniss der Fäulnissprocesse.

(Eingegangen am 28. Mai; verl. in der Sitzung v. Hrn. Eug. Sell.)

Die Resultate der Arbeit des Hrn. Brieger zeigen, wie viel noch von der fortgesetzten Untersuchung des Darminhalts für die Erkenntniss des thierischen Stoffumsatzes zu erwarten ist. Schon jetzt

wird dadurch das Vorkommen einer Anzahl von Substanzen im normalen Harne verständlich. Indol, Skatol, Phenol entstehen aus dem Eiweiss im Darmrohr. Das letzte und wahrscheinlich auch die ersteren treten nach den schönen Untersuchungen des Hrn. Baumann in Form einer Aetherschwefelsäure im Harne auf. Von keinem von den Spaltungsprodukten des Eiweisses ist die Entstehung und die successive Umsetzung bis zur Ausscheidung durch die Niere so wohl bekannt als wie gerade von diesen, durch die Fäulniss im Darme entstehenden Substanzen. Diese Bestandtheile zeigen ferner wie different schon die flüchtigen Bestandtheile des Dickdarms beim Hunde und beim Menschen sind. Aehnliche Untersuchungen über den Darminhalt der Pflanzenfresser werden gewiss zu interessanten vergleichenden Resultaten führen. Der Ausspruch Baeyer's, dass das Indol „ein in der Chemie ohne Analogon dastehender Körper ist", trifft nicht mehr zu, da das Skatol in seinem ganzen chemischen Verhalten dem Indol gleicht. Allem Anscheine nach entsteht das Skatol neben dem Indol auch beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali — der Schmelzpunkt des von Engler und Janecke erhaltenen Produkts war nie constant und schwankte nach Kühne zwischen 91—92° — was dem von Hrn. Brieger für das Skatol Beobachteten sehr nahe steht; auch die von Engler und Janecke erhaltenen analytischen Zahlen zeigen, dass ihr Präparat keineswegs rein war. Ich bin mit der Wiederholung dieser Versuche beschäftigt, schon desshalb, um die Produkte eines biologischen Processes auch künstlich, wie hier durch Kalischmelze, erhalten zu können.

Die Bildung solcher flüchtigen, eigenthümlich riechenden Substanzen durch den Lebensprocess der geformten Fermente steht übrigens nicht vereinzelt da. Gelegentlich einer Untersuchung, die Frl. Nadina Sieber in meinem Laboratorium über die Zusammensetzung des Roqueforter Käses in frischem Zustande und nach längerem Liegen unternommen hat und die wesentlich die Erledigung der zwischen Blondeau und Brassier streitigen Frage, ob beim Reifen des Käses aus Eiweis Fett wird, bezweckte, konnte ich beobachten, dass aus altem Roqueforter Käse durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder auch Essigsäure, constant eine flüchtige Materie isolirt werden kann, die diesem Käse den specifischen piquanten Geruch und Geschmack verleiht. Ein 2 Kilo wiegender Käse von einem Grosshändler in Paris mit der Bemerkung „le plus vieux que possible" bezogen, der ganz brüchig und von Schimmelpilzen gänzlich durchsetzt war, zeigte unter dem Mikroskop fast nur die bereits von Blondeau [1]) analysirten Penicilliumfäden neben sehr spärlichem *Bacterium Termo*. Der Käse enthielt in 100 Theilen 19.94 pCt. H_2O, 35.11 Fett,

[1]) Annal. de Chim. et Phys. 3 série I, 1864, p. 208.

5.24 Ammoniak neben wenig Amylamin. Der Rest bestand aus flüchtigen Fettsäuren, viel Tyrosin, Leucin und peptonartigen Materien. Wurde ein Pfund davon mit Wasser zu einem dünnen Brei zerrieben, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, das Destillat filtrirt, mit Na OH neutralisirt und mit Aether geschüttelt, so hinterliess der ätherische Auszug ein sehr flüchtiges, wenig gelb gefärbtes Oel von scharfem, brennenden Geschmack, neutraler Reaction und dem specifisch modrigen Schimmelgeruch, der das ganze Laboratorium erfüllte. Leider krystallisirte das Oel nicht und es gelang auch nicht es in irgend eine analysirbare Form zu bringen.

Schliesslich möchte ich hier eine die Darstellung des Indols durch Fäulniss betreffende Bemerkung hinzufügen. E. Baumann [1]) machte die Beobachtung, dass bei der pankreatischen Fäulniss constant neben Indol geringe Mengen Phenol entstehen, desshalb sei das nach meinen Angaben dargestellte Indol phenolhaltig. In meiner Vorschrift heisst es aber ausdrücklich, man solle das rohe, ölige Indol aus heissem Wasser umkrystallisiren [2]). Solches Indol schmolz im capillaren Röhrchen bei 52° C. und ergab bei der Elementaranalyse 81.51 pCt. C und 6.48 pCt. H nach einmaligem und 81.81 pCt. C und 6.30 pCt. H nach zweimaligen Umkrystallisiren. Ich glaube schwerlich, dass Injectionsversuche mit genau nach meiner Vorschrift bereitetem Indol eine Phenolausscheidung im Harne bewirken würde und muss annehmen, dass Hr. Salkowski [3]) dazu das rohe Indol, wie es nach Verdunsten des Aethers zurückbleibt, benutzte. Als das billigste und ergiebigste Material für die Bereitung des Indols kann ich übrigens auf Grund meiner Erfahrungen das Pankreas selbst empfehlen. Vier bis fünf fein zerhackte Ochsendrüsen mit 5 Liter Wasser 4 Tage lang bei 40° digerirt, liefern eine viel grössere Menge Indol als ich sie sonst aus gleicher Menge Eiweiss erhielt. Ich bewahre seit mehreren Monaten ein so erhaltenes, einmal aus Wasser umkrystallisirtes Präparat, das noch bis heute weiss geblieben ist.

Bern, im Mai 1877.

---

268. F. V. Spitzer: Mittheilung über den als Aeterpen beschriebenen Kohlenwasserstoff.

(Eingegangen am 28. Mai; verl. in d. Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Im Laboratorium des Hrn. V. Meyer unternahm ich die Einführung von Alkoholradicalen in das Campherchlorid $C_{10} H_{15} Cl$ und habe in Gemeinschaft mit demselben in einer vorläufigen Mittheilung

[1]) Diese Berichte X, 685.
[2]) Diese Berichte VIII, 726.
[3]) Diese Berichte X, 848.

(d. Ber. IX, 877) angezeigt, dass sich bei Einwirkung von Aethyljodid und Natrium auf Campherchlorid ein äthylirtes Terpen bilde und wir haben den bei dieser Reaction entstandenen, festen Körper, das sogenannte Aeterpen, als solches bezeichnet. Wegen Veränderung meines Wohnortes sah ich mich genöthigt, meine Arbeiten daselbst zu unterbrechen, ich habe jedoch, nachdem sich Hr. Prof. Meyer in freundlichster Weise damit einverstanden erklärt hat, die Untersuchung des erwähnten Körpers hier weiter fortgesetzt. Ich suchte zunächst die eingeschlagene Darstellungsmethode zu vereinfachen. Es zeigte sich, dass bei Hinweglassung des Verdünnungsmittels, indem man einfach das Campherchlorid im Aethyljodid löst, das Natrium bereits bei gewöhnlichem Druck und ohne erwärmen zu müssen darauf einwirkt. Es wurde das Campherchlorid in 1½ Theilen der berechneten Menge Aethyljodid gelöst und zu der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung die berechnete Menge Natrium zugefügt. Nach kurzer Zeit verändert sich das Natrium, es tritt Erwärmung ein und nach 1—2 stündigem Stehen steigert sich die Reaction bis zum Sieden des Aethyljodids, das im vorgelegten Rückflusskühler cordensirt wird, später sogar bis zum Schmelzen des Natriums.

Nachträglich wurde auf dem Wasserbade erhitzt, nochmals die berechnete Menge Aethyljodid und Natrium zugefügt und wie oben erwähnt verfahren. Das breiige Reactionsprodukt wurde mit absolutem Aether ausgeschüttelt, dieser verdampft und der Rückstand destillirt. Ich verarbeitete auf diese Weise je 20 Gr. Campherchlorid und erhielt circa 16 pCt. des krystallinischen Rohproduktes, nebst einer grösseren Menge höher siedender, flüssiger Produkte und einem nicht unbeträchtlichen, über 240° siedenden, syrupdicken Rückstande. Es zeigte sich, dass diese Darstellungsmethode dieselben Produkte, wie die mit Anwendung von Benzolverdünnung und 330 Mm. Ueberdruck lieferte. Ich unterzog zunächst den als Aeterpen beschriebenen, festen Körper der Untersuchung. Die Dampfdichte desselben zeigte, dass derselbe nicht als Aethylterpen, vielmehr als Terpen zu betrachten sei, wofür auch der niedrige Siedepunkt sprach.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}.C_2H_5$.	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{16}$.
Dampfdichte	5.67	4.775	4.702
	—	4.649	—

Die früher durch die Analyse gefundenen Zahlen liessen auf Aethylterpen schliessen, jedoch ist die nicht sehr bedeutende Differenz zu den für $C_{10}H_{16}$ berechneten Zahlen leicht durch den Umstand zu erklären, dass die Verbindung nicht in grösserer Menge vorlag, daher eine sorgfältige Reinigung nicht vorgenommen werden konnte.

Das Aethyljodid konnte nun bei der Bildung dieser Verbindung nicht mitgewirkt haben und dieselbe müsste aus Campherchlorid und Natrium selbst entstehn. Ich liess auf eine concentrirte Lösung des

Campherchlorids in absolutem Aether die berechnete Menge Natrium einwirken. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung bis zum lebhaften Sieden des Aethers ein, das Natrium bedeckte sich mit einer Kruste und zugleich war ausser Abscheidung von Chlornatrium eine schwache kohlenartige Ausscheidung bemerkbar. Die Reaction wurde wie früher durch Erwärmen auf dem Wasserbade Zufügen von Natrium etc. weitergeführt. Das Produkt wurde mit Aether geschüttelt, dieser verdampft und der Rückstand destillirt. Nachdem der noch beigemengte Aether abdestillirt war, ging bei 150° bis über 180° C. eine krystallinische Verbindung über, während sich nur wenig höher siedende, flüssige Produkte und ein über 240° siedender, syrupdicker Rückstand gebildet hatten. Ich erhielt auf diese Weise aus dem Campherchlorid ca. 35 pCt. Rohprodukt der festen Verbindung, welche mit dem bei Anwendung von Aethyljodid erhaltenen, krystallinischen Produkte in jeder Beziehung die vollste Uebereinstimmung zeigte.

Die Analyse der gereinigten Verbindung ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C	88.23 pCt.	87.80 pCt.	87.76 pCt.
H	11.77 -	12.07 -	11.94 -

Diese Resultate liegen mir bereits seit längerer Zeit vor: ich habe mit der Publication derselben bis jetzt gezögert, da es sich um die Richtigstellung der von Hrn. Meyer und mir gemachten Mittheilung handelte und ich dieselben von grösseren Mengen Materials ausgehend näher zu präcisiren suchte. Ich habe eine nähere Feststellung der Eigenschaften des festen Kohlenwasserstoffs, so auch die Untersuchung der bei Anwendung von Aethyljodid erhaltenen, flüssigen Produkte unternommen. Da mir die Ausführung derselben noch etwas Zeit in Anspruch nimmt, theile ich der Berichtigung wegen obige Resultate bereits jetzt mit und hoffe in Bälde ausführlich berichten zu können.

Wien, 25. Mai, Laboratorium des Prof. Lieben.

---

269. Leo Liebermann: Ueber Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 28. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In meiner Publication über die „Metanitro- und Metamidobenzacetylsäure“ [1]) habe ich erwähnt, dass ich bei unvollkommener Nitrirung Gemische von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure erhielt, die bei 125 und 179° C. schmolzen und die Ansicht ausgesprochen, dass diese vielleicht mit den Säuren Fittica's [2]) identisch sind. Ich habe nun seitdem wiederholt Metanitrobenzoësäure dargestellt und dabei noch

[1]) Diese Berichte X, 861.
[2]) Diese Berichte VIII, 252.

folgende Beobachtungen gemacht, zu deren Mittheilung mich die letzte Publication Fittica's [1]), in welcher er seine frühere Behauptung, nämlich die Existenz einer vierten Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt, aufrecht erhält, veranlasst.

Wird das rohe Nitrirungsprodukt der Benzoësäure, welches man nach der Methode Gerland's erhält und welches mit den Cautelen dargestellt wurde, die von mir in der eingangs citirten Arbeit hervorgehoben wurden, einmal umkrystallisirt, so erhält man ein Säuregemisch, enthaltend die drei isomeren Nitrobenzoësäuren, welches bei der Analyse für Nitrobenzoësäure gut stimmende Zahlen giebt. — Dieses Säuregemisch schmilzt nicht immer gleich hoch, gewöhnlich aber zwischen 115 und 120° C. [2]). — Neutralisirt man die heisse wässrige Lösung dieser Substanz mit Barythydrat und zersetzt man die zuerst auskrystallisirende Portion des Barytsalzes mit Salzsäure, so erhält man eine Säure, welche bei 122° schmilzt. Wird diese wieder in ihr Barytsalz verwandelt und wieder aus der zuerst auskrystallisirenden Portion die Säure frei gemacht, so findet man, dass sie bei 125° schmilzt. Wiederholt man mit dieser Säure dieselbe Procedur (Darstellung des Barytsalzes etc.), so erhält man eine Säure von 127° Schmelzpunkt (d. i. der Schmelzpunkt der vierten Nitrobenzoësäure Fittica's). Hat man nur geringe Mengen dieser Säure, so gelingt die weitere Reinigung durch Umkrystallisiren des Barytsalzes nicht gut, bei grösseren Mengen erhielt ich jedoch nach einmaligem Umkrystallisiren des Barytsalzes zwei Säuren; die zuerst auskrystallisirende Portion lieferte mir nämlich die reine Metanitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 141—142), die später, aus der allmälig erkaltenden Lösung gewonnene, eine Säure von Schmelp. 135° [3]). Diese Säure (nicht deren Barytsalz) wurde einmal umkrystallisirt und der Schmelzpunkt derjenigen Krystalle bestimmt, die aus der noch heissen Lösung ausschossen. Es war wieder reine Metanitrobenzoësäure.

Ich habe aber auch die später auskrystallisirende Portion untersucht und gefunden, dass der leichter lösliche Theil derselben bei 146—147° zu schmelzen begann, der schwerer lösliche nahe bei 200°.

---

[1]) Diese Berichte X, 481.

[2]) Da auch ein Gemisch aus gleichen Aequivalenten Dinitrobenzoësäure und Benzoësäure bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung aufweisen kann wie Mononitrobenzoësäure, so habe ich die Substanz mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, um die Benzoësäure zu entfernen, und vor und nach dem Ausziehen analysirt. Ich erhielt vor dem Ausziehen mit CS_2: C = 50.47; H = 3.62 pCt. nach dem Ausziehen: C = 50.42; H = 3.48 pCt.

(Berechnet für Nitrobenzoësäure: C = 50.29; H = 2.99 pCt.)

Die Zusammensetzung blieb also dieselbe und die Substanz war daher nur Mononitrobenzoësäure.

[3]) s. Fittica l. c.

Dass der bei 146—47⁰ schmelzende Theil nichts anderes ist als Orthonitrobenzoësäure steht wohl ausser Frage, dass aber der andere eine mit einer geringen Menge einer anderen Nitrobenzoësäure verunreinigte Paranitrobenzoësäure ist, dürfte eine durch Folgendes gerechtfertigte Vermuthung sein. Gemische organischer Säuren scheinen sich nämlich ähnlich zu verhalten wie Metalllegirungen, d. h. der Schmelzpunkt des Gemisches liegt bei einem bestimmten Mischungsverhältnisse (wie ich vermuthe bei gleichen Aequivalenten) tiefer als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandtheils; bei anderen Mischungsverhältnissen, wenn auch nicht so tief doch immerhin tiefer als der Schmelzpunkt des höchst schmelzenden Körpers. — Man sieht dies schon an dem niederen Schmelzpunkt des rohen Nitrirungsgemisches der Benzoësäure (s. oben), kann sich aber von dieser Thatsache auch bei anderen Körpern überzeugen.

Die Resultate einiger Versuche mit Oxybenzoësäure, Paroxybenzoësäure und Salicylsäure sind folgende:

1) Ein Gemisch von ungefähr gleichen Theilen Oxy- und Paroxybenzoësäure schmilzt zwischen 143 und 152° C.

(Schmelzpunkt der Oxybenzoësäure = 200°, der Paroxybenzoësäure = 210°).

2) Ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Oxybenzoësäure und Salicylsäure schmilzt zwischen 126 und 134° C.

(Schmelzpunkt der Salicylsäure = 155°).

3) Ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Paroxybenzoësäure und Salicylsäure schmilzt zwischen 140—150° C.

4) Ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Oxybenzoësäure, Paroxybenzoësäure und Salicylsäure schmilzt zwischen 120 und 130° C.

Diese Beobachtungen stehen nicht vereinzelt da. Aehnliche Verhältnisse finden sich bei Gemischen von Zimmtsäure und Benzoësäure, Palmitin und Stearinsäure. — Ich beabsichtige in einiger Zeit ausführliche und genauere Mittheilungen über Schmelzpunktsversuche zu machen, die eben im Zuge sind, doch dürften die angeführten Thatsachen vorläufig genügen, um einerseits behaupten zu können, dass durch Mischungen der drei bekannten und vor der Hand möglichen Nitrobenzoësäuren andere, von niedrigeren Schmelzpunkten entstehen können, andererseits aber um speciell die Existenz einer Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt zu leugnen.

Innsbruck, med.-chem. Laboratorium.

270. Leo Liebermann: Berichtigung.

(Eingegangen am 28. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Im letzten Hefte dieser Berichte p. 866 finden sich „Notizen über Molekularumlagerungen" von H. Freiherrn Jüptner v. Jonstorff, die angeblich aus dem Innsbrucker med. chem. Laboratorium stammen sollen. Da in meinem Laboratorium ein Herr dieses Namens nicht bekannt ist, so dürfte diese Angabe auf ein Versehen des Setzers zurückzuführen sein.*)

Was den Inhalt dieser Notizen betrifft, so möchte ich zunächst die Bemerkung machen, dass der Chemiker unter „Molekularumlagerung" etwas anderes versteht als die sehr einfache Erscheinung, dass das Jod, bei höherer Temperatur verdampfend, sich beim Sinken derselben auf den vorhandenen Krystallen condensirt und dieselben vergrössert. Die Erscheinung ist übrigens schon längere Zeit bekannt[1]) und tritt nach Pfaundler (l. c.) auch ein wenn das von Dampf umgebene Jod keinen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist; sie gehört nach demselben Autor in die Klasse derjenigen Vorgänge die z. B. beim Eis die Regelation d. i. das Zusammenfrieren und dadurch bewirkte Wachsen der Eisstücke bedingt. — Auch das allmälige Krystallinischwerden amorpher Körper, also auch das Krystallinischwerden des rothen Phosphors gehört hierher[2]).

Innsbruck, med. chem. Laboratorium.

---

271. L. B. Hall und Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Mesitylensulfosäure.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 30. Mai.)

Vor einiger Zeit[3]) wurde von dem Einen (R.) von uns gezeigt, dass die zwei isomeren Toluolsulfosäuren sich gegen Oxydationsmittel verschieden verhalten. Während die Parasäure mittelst der Chromsäuremischung leicht in Parasulfobenzoësäure verwandelt wird, bleibt die Orthosäure unter dem Einfluss derselben Mischung unverändert oder im Fall eine Einwirkung überhäuft stattfindet, sind die Produkte die einfachsten Oxydationsprodukte, hauptsächlich Kohlendioxyd und Wasser.

Wir haben nun einen ähnlichen Versuch mit der Mesitylensulfosäure ausgeführt, da diese Säure zugleich die Constitution der beiden

---

*) Das Versehen ist dadurch entstanden, dass die Notiz mit anderen von der Wiener Academie zusammen einging, welche die qu. Ursprungs-Bezeichnung trugen. W.

[1]) Pfaundler, Berichte der Wiener Acad. II. Abth., Febr.-Heft. 1869.

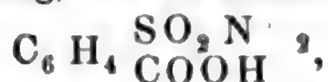
[2]) Derselbe ibid. II. Abth., Juni-Heft. 1875.

[3]) American Journal of Science, Vol. V, 179, 274, 354 und Annalen der Chemie 178, 275.

Toluolsulfosäuren besitzt. In anderen Worten, in der Mesitylensulfosäure haben wir die Sulfogruppen in der Orthostellung gegen zwei Methylgruppen und in der Parastellung gegen die dritte Methylgruppe. Danach müssten sich die Methylgruppen gegen Oxydationsmittel verschieden verhalten, je nachdem sie sich in der Ortho- oder in der Parastellung befinden.

Es ist schon bekannt, dass, wenn mesitylensulfosaures Kalium mit Kali geschmolzen wird, eine Methylgruppe in Carboxyl verwandelt wird und es war daher zu erwarten, dass die Sulfosäure selbst, direct oxydirt, in eine ein Carboxyl enthaltende Säure übergehen würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Da früher gezeigt wurde, dass das Sulfamid von der Toluolsulfosäure sich ebenso leicht oxydiren lässt wie die Sulfosäure selbst, indem eine neue Verbindung, die Parasulfaminbenzoësäure



$$C_6 H_4 \begin{matrix} SO_2 NH_2 \\ COOH \end{matrix},$$

welche die Sulfamingruppe noch enthält, gebildet wird; und ferner, da das Sulfamid und die gebildete Sulfaminsäure beide in kaltem Wasser schwer löslich sind und die Trennung des Oxydationsproduktes von dem Oxydationsgemisch, in welchem es gebildet wird, daher viel leichter ist als wenn die Sulfosäure gebraucht wird, so haben wir in dem gegenwärtigen Fall die Sulfosäure in das entsprechende Sulfamid umgewandelt und dieses statt der Sulfosäure zu unseren Versuchen angewandt.

Mesitylensulfosäure wurde durch Behandlung von reinem Mesitylen mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure dargestellt, Das Natriumsalz wurde dann mit dem gleichem Gewichte Phosphorchlorid gemischt und das entstandene Chlorid mit concentrirtem wässerigen Ammoniak übergossen. Das Sulfamid wurde einige Male aus Wasser krystallisirt und war dann rein. Für den Oxydationsversuch nahmen wir 2 Gr. Amid, 14 Gr. saures chromsaures Kalium und 20 Gr. Schwefelsäure mit 3 Volumen Wasser verdünnt. Durch Kochen löste sich das Amid allmählich auf, indem das Oxydationsgemisch seine Farbe veränderte. Nach fünfstündigem Kochen hatte sich eine krystallinische Verbindung in kleinen Mengen ausgeschieden. Beim Abkühlen vermehrte sich die Menge dieser Verbindung und entsprach dann ziemlich der Menge des angewandten Amids. Sie wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und blieb dann in Form von kleinen, rein weissen Krystallen auf dem Filter. Von etwas unoxydirtem Amid wurde das neue Produkt durch Behandlung mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natrium getrennt. Darin löste es sich auf und wurde durch Salzsäure in krystallinischer Form wieder abgeschieden. Der Niederschlag wurde aus Wasser umkrystallisirt und schmolz dann bei 247°. Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich; in

kochendem Wasser schwer löslich, in kaltem beinahe unlöslich. Aus der wässerigen Lösung setzt sie sich in flachen, unregelmässigen Prismen ab. Das Bariumsalz, durch Neutralisiren mit kohlensaurem Barium erhalten, ist sehr leicht löslich und krystallisirt schlecht.

Das Kupfersalz ist die charakteristischste Verbindung der Säure, die wir bis jetzt untersucht haben. Es wurde durch Fällen einer Lösung des Bariumsalzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer erhalten und stellt Gruppen schöner, hellblauer, kleiner Nadeln dar, die von einem gemeinschaftlichem Mittelpunkt ausgehen. Diese Krystalle verlieren Krystallwasser über Schwefelsäure, nachdem sie an der Luft vollständig getrocknet sind. An der Luft nehmen sie das Wasser rasch wieder auf. Ist das Krystallwasser durch Erhitzen auf 200^0 ganz abgetrieben, so verursacht Liegen an der Luft keine Gewichtsvermehrung. Das wasserfreie Salz ist hellgrün gefärbt. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

1) 0.2358 Gr. Salz, an der Luft getrocknet, verloren bei 200^0 0.0293 Gr. H_2O und gaben 0.0325 Gr. $CuO = 0.02595$ Gr. Cu.

2) 0.3473 Gr. Salz verloren 0.043 Gr. H_2O und gaben 0.0482 Gr. $CuO = 0.0374$ Gr. Cu.

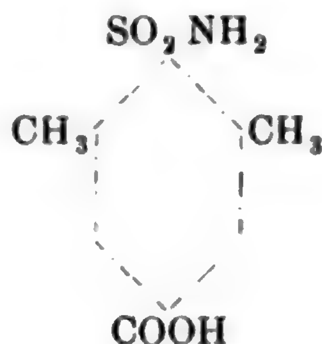
Diese Resultate entsprechen 11.01 pCt. und 10.79 pCt. Cu und 12.42 pCt. und 12.38 pCt. H_2O. Die Formel

$$(C_6H_2(SO_2NH_2)(CH_3)_2COO)_2Cu + 4H_2O$$

verlangt 10.72 pCt. Cu und 12.17 pCt. H_2O.

Wir sehen also, dass, wie erwartet, durch Oxydation der Mesitylensulfosäure nur eine Methylgruppe in Carboxyl verwandelt wird. Diese Thatsache liefert zu gleicher Zeit einen guten Beweis dafür, dass das Paramethyl in diesem Falle oxydirt wird und nicht eine von den zwei Orthogruppen; denn sollte ein Orthomethyl angegriffen werden, so ist es schwer einzusehen, warum nicht beide, da das Oxydationsgemisch im Ueberschuss angewandt wurde und ein Theil der gebildeten neuen Säure mit dem Gemisch gekocht wurde.

Die Säure hat die Constitution, welche in der folgenden Formel ihren Ausdruck findet:



und ist die Parasulfaminmesitylensäure.

Der Zusammenhang zwischen dieser Säure und der Mesitylensäure geht klar aus den Versuchen hervor. Wir haben jedoch diesen Zu-

sammenhang noch durch einen besonderen Versuch festgestellt. Die Sulfaminsäure wurde mit concentrirter Salzsäure in einer verschlossenen Röhre bei 200° einige Stunden erhitzt. Sie löste sich zuerst klar auf und beim Abkühlen schied sich ein neues Produkt aus. Dieses bestand aus kleinen, weissen Nadeln. Ein Theil der ursprünglichen Säure blieb unverändert. Das Gemisch wurde sublimirt und die Nadeln auf diese Weise von der unveränderten Säure getrennt. Sie waren in kaltem Wasser unlöslich und schmolzen bei 166°, bei welcher Temperatur sie auch sublimirten. Dieses sind die Eigenschaften der Mesitylensäure, welche dadurch gebildet war, dass die Sulfamingruppe direct durch Wasserstoff ersetzt wurde.

Wir haben in letzter Zeit etwas Mesitylen aus Steinkohlentheeröl nach der Methode von Jacobsen[1]) dargestellt, nämlich durch Trennung des Pseudocumols von Mesitylen mittelst der Sulfamide. Die Trennungsmethode haben wir sehr gut gefunden, doch blieb unsere Ausbeute an reinem Mesitylensulfamid weit hinter der erwarteten zurück. Wir setzen unsere Versuche fort und hoffen bald über einige Umwandlungen der Sulfomesitylensäure Mittheilungen machen zu können.

---

272. M. W. Iles u. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Sulfosäuren des Metaxylols.

Mittheilung aus dem Laboratorium der Johns Hopkins Universität.
(Eingegangen am 30. Mai.)

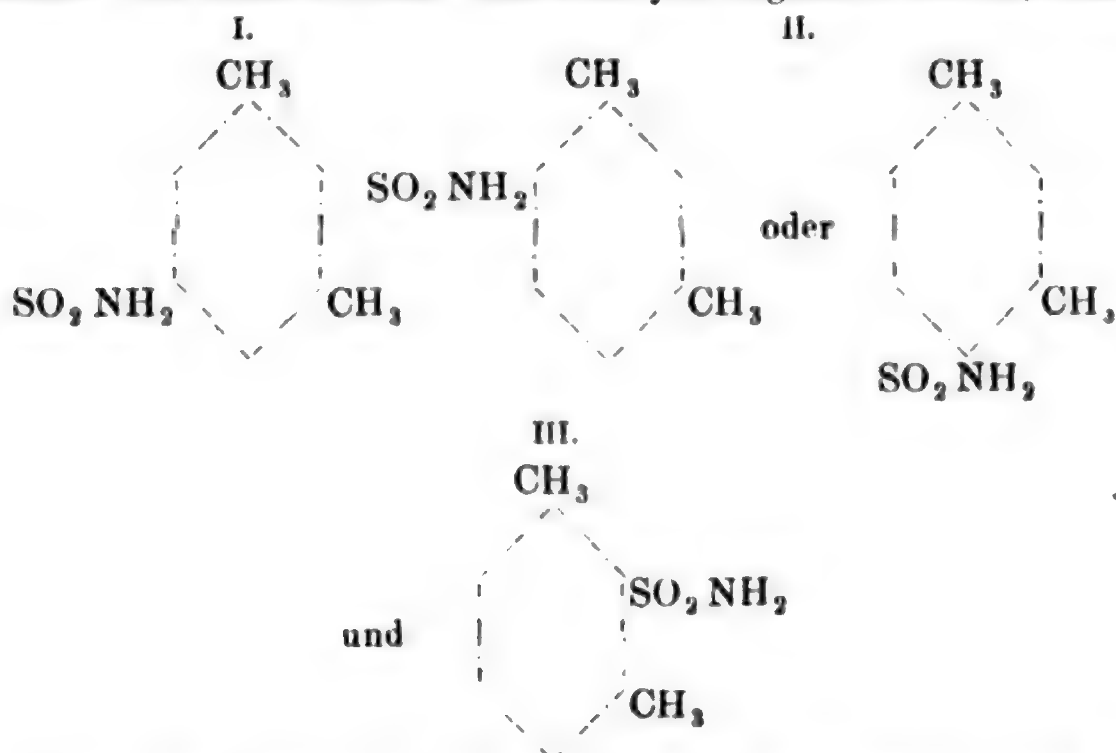
Die Resultate die bei der Oxydation der Sulfosäuren des Toluols und des Mesitylens erhalten wurden, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass man durch Oxydation der Sulfosäuren der verschiedenen Modificationen des Xyols, Aufschluss über die Constitution dieser Säuren gewinnen könnte. Die Hauptschwierigkeit in der Ausführung solcher Versuche besteht natürlich darin, dass man sich grosse Mengen der reinen Xylole nicht leicht beschaffen kann. Wir haben diese Schwierigkeit dadurch beseitigt, dass wir ein ziemlich reines Xylol aus Steinkohlentheeröl in Sulfosäuren und diese dann in die entsprechenden Sulfamide verwandelten, welche sich durch fractionirte Krystallisation von einander trennen liessen.

Jacobsen[2]) hat in seiner Untersuchung über die Trennung des Mesitylens von Pseudodocumol, wie sie in dem Steinkohlentheeröl vorkommen, schon zwei solcher Xylolsulfamide isolirt, und bewiesen, dass die beiden von dem Metaxylol herstammen. Das eine schmolz

---

[1]) Annalen der Chemie 184, 179.
[2]) Annalen der Chemie, 184, 179.

bei 132°, das andere bei 102°. Aus einem Gemisch von Metaxylol und Paraxylol könnte man nun die Bildung von vier Sulfamiden erwarten. Drei davon könnten vom Metaxylol abgeleitet werden, nämlich:



und von dem Paraxylol, wie gewöhnlich angenommen wird, lässt sich nur eins ableiten.

Nach den bisherigen Erfahrungen schien es am wahrscheinlichsten, dass aus dem Metaxylol hauptsächlich die erste dieser Modificationen entstehen würde und dass nebenbei auch etwas von der zweiten oder dritten oder von beiden entstehen würde, denn es ist bekannt, dass die sauren Gruppen beim Eintritt in das Benzolmolekül gewöhnlich in die Parastellung gegen CH_3 treten, oder, wie man sagt, dass die sauren Gruppen die Methylgruppen fliehen.

Wir haben gefunden, dass aus dem gewöhnlichen Xylol wenigstens drei gut charakterisirte Sulfamide erhalten werden können; es scheint sogar nach unseren letzten Versuchen, dass noch ein zweites Amid hierbei entsteht, doch braucht es weitere Versuche, um die Existenz dieses Amids festzustellen. Diejenige Modification, welche in Hauptmenge gebildet wird, ist eine von den zwei obenerwähnten, welche Jacobsen schon gefunden hat. Diese schmilzt bei 132°. Die zweite von Jacobsen erwähnte Verbindung, welche bei 102° (wir haben für die neue Verbindung 110° gefunden) schmilzt, entstand in ungefähr ein Viertel der Quantität der ersten, und die dritte Modification war in kleinster Quantität in dem Gemenge vorhanden.

Zum Zwecke der Trennung haben wir die rohen Sulfamide mit Wasser erhitzt. Hierbei scheidet sich immer ein Oel ab, während der ungeschmolzene Theil in Lösung geht. Nach dem Abgiessen der wässerigen Lösung krystallisirt daraus beim Abkühlen hauptsächlich das Amid vom Schmelzpunkt 132°. Durch Kochen mit mehr Wasser

geht das Oel auch in Lösung, und aus dieser Lösung krystallisirt hauptsächlich das Amid vom Schmelzpunkt 110°. Durch Umkrystallisation lassen sich diese beiden Produkte rein erhalten. Die dritte Modification krystallisirt nicht, sondern besteht aus Warzen, welche sich sehr leicht von den krystallisirten Modificationen unterscheiden lassen. Die Trennung derselben von den anderen Amiden ist nicht sehr einfach, doch gelingt sie durch Anwendung von genügendem Material. Der Schmelzpunkt liegt nahe bei 143°. Wir werden wieder darauf zurückkommen, und werden dann etwas Näheres über einige Eigenthümlichkeiten in Betreff des Schmelzpunktes dieses Amids mittheilen. Vorläufig wollen wir nur die Versuche beschreiben, welche wir zur Oxydation der zwei krystallisirten Amide anstellten.

10 Gr. von dem Amid vom Schmelzpunkt 132° wurden mit der nöthigen Menge des gewöhnlichen Oxydationsgemisches (Schwefelsäure und saures chromsaures Kalium) zusammengebracht. Die Masse wurde gelinde erwärmt. Bei ungefähr 70° fing eine Gasentwickelung an. Der Process ging dann ohne Erwärmung bis zum Ende fort und dauerte ungefähr zehn Minuten. Das Amid wurde dabei aufgelöst, und beim Abkühlen der Lösung schied sich nichts aus. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen, aber ohne irgend ein Produkt zu liefern. Es ist also klar, dass dieses Amid durch Chromsäure leicht und vollständig verbrannt wird. Einen Schluss auf die Constitution der Verbindung daraus zu ziehen, wäre gewagt, aber wenn wir die Resultate des Versuchs mit dem zweiten Amid in Betracht nehmen, glauben wir, dass die Constitution von beiden mit einiger Wahrscheinlichkeit bestimmt ist.

Das Amid vom Schmelzpunkt 110° wurde mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch behandelt, und verhielt sich gegen dasselbe ganz verschieden von dem ersten. In diesem Falle fängt die Reaction nicht unter der Siedetemperatur an, und im Vergleich mit der vorigen ist sie sehr träge. Das Kochen wurde drei Tage lang fortgesetzt, bis das Oel, welches von dem geschmolzenen Amid herrührte, gänzlich verschwunden war. Nach dem Abkühlen und Verdünnen blieb dann ein weisses, krystallisirtes Produkt auf dem Filter; und nach einer Umkrystallisation aus Wasser war dasselbe rein. Es schmilzt bei 235°, und hat die Eigenschaften einer Säure. Es löst sich leicht in einer kalten Lösung von kohlensaurem Natrium, und aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Es löst sich ziemlich leicht in heissem, aber schwierig in kaltem Wasser. Aus der wässerigen Lösung setzt es sich in eigenthümlichen, dicken, zugespitzten, prismatischen Krystallen ab, welche zuweilen ziemlich gross werden.

Durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Barium wurde sie in das Bariumsalz verwandelt. Dieses ist in Wasser leicht löslich, aber aus der concentrirten Lösung scheidet es sich in einer compacten

Masse aus, welche aus sehr feinen, seidenartigen Nadeln besteht. Die Krystalle wurden an der Luft getrocknet und dann analysirt. Das Salz enthält Krystallwasser, aber, da die Bedingungen, unter denen es getrocknet wurde, in den beiden Fällen verschieden waren, stimmten die Wasserbestimmungee nicht gut mit einander. Die folgenden Resultate sind daher diejenigen, welche wir mit dem vollständig getrockneten Salze erhielten. Die Wasserbestimmungen werden später in einer ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt werden.

1) 0.3865 Gr. des getrockneten Salzes gaben 0.158 Gr. $BaSO_4$ = 0.092904 Gr. Ba.

2) 0.157 Gr. des getrockneten Salzes gaben 0.06475 Gr. $BaSO_4$ = 0.03807 Gr. Ba.

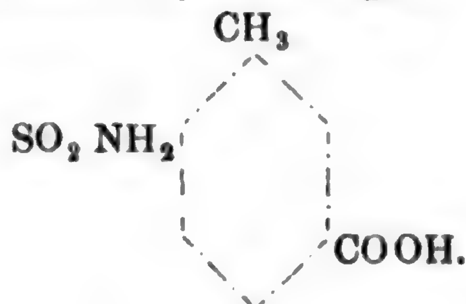
Diese Zahlen entsprechen 24.04 pCt., und 24.25 pCt. Ba, während die Formel

$$(C_6 H_3 (SO_2 NH_2) CH_3 . COO)_2 Ba$$

24.25 pCt. Ba verlangt.

Wir sehen also, dass das Produkt eine einbasische Säure ist, und da das Sulfamid nach Jacobsen von Metaxylol herstammt, so ist die Säure die Sulfaminmetatoluylsäure. Die Thatsache, dass nur eine Methylgruppe oxydirt wurde, obwohl wir sehr lange mit einem Ueberschuss des Oxydationsgemisches gekocht haben, zeigt mit Gewissheit, wie wir glauben, dass die Sulfamingruppe in dem Molekül nicht symmetrisch gegen die zwei Methylgruppen gestellt sein kann. Es ist schwer einzusehen, wie man das verschiedene Verhalten der zwei Methylgruppen anders erklären könnte. Ist nun aber die Sulfamingruppe verschieden gegen die Methylgruppen in dem Molekül gestellt, so ist von den drei möglichen Formeln, welche oben angegeben wurden, nur No. II. oder III. möglich, und da diese identisch sind, so haben wir den Beweis geliefert, dass in dem Amid vom Schmelzpunkt 110° die Sulfamingruppe sich in der Orthostelle gegen das eine Methyl und in der Parastelle gegen das andere Methyl befindet.

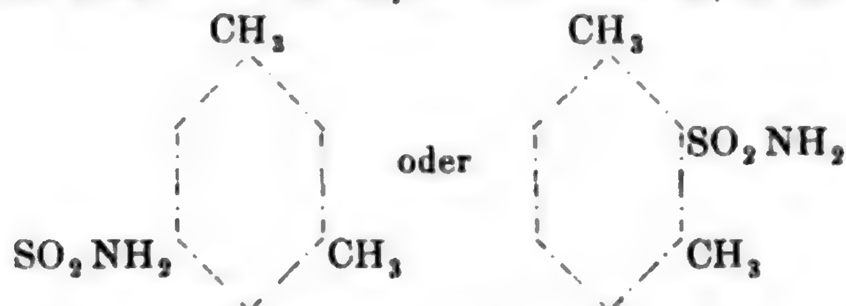
Es lässt sich kaum bezweifeln, dass bei der Oxydation das Paramethyl in Carboxyl übergeführt wird, während das Orthomethyl dem Einfluss des Oxydationsgemisches widersteht. Danach ist die Formel der erhaltenen Sulfaminmetatoluylsäure folgende



Wir werden die Säure in Metatoluylsäure verwandeln und versuchen, einige andere Umwandlungen derselben zu bewirken. Nament-

lich glauben wir, dass es möglich sein wird, durch Einführung des Carboxyls an die Stelle der Sulfamingruppe die Xylidinsäure darzustellen. Es wird ferner nicht schwer sein, etwas Licht auf die Constitution der Oxytoluylsäuren zu werfen.

Was das Amid vom Schmelzpunkt 132° betrifft, so ist es entweder



das heisst, die Sulfamingruppe ist entweder in der Metastellung gegen die zwei Methylgruppen oder in der Orthostellung gegen die beiden. Da es aber als Hauptmenge entsteht, so scheint die erste Formel die wahrscheinlichere; ist diese Ansicht richtig, so sehen wir, dass die Körper der Metareihe sehr leicht durch Chromsäure verbrannt werden, doch braucht dieser Satz natürlich Bestätigung.

Wir setzen diese Untersuchung fort und werden alle drei (oder vier?) Amide genauer studiren. Es wird sich wahrscheinlich herausstellen, dass die warzige Modification vom Paraxylol herstammt, da die Derivate dieses Kohlenwasserstoffes sich im Allgemeinen von denen des Metaxylols dadurch unterscheiden, dass sie nicht gut krystallisiren. Ist es ein Derivat vom Paraxylol, so kann es nur eine Formel besitzen.

---

273. E. Hart und Ira Remsen: Ueber isomere Sulfosäuren aus Paranitrotoluol.

Mittheilung aus dem Laboratorium der Johns Hopkins Universität.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Von den vielen theoretisch möglichen Modificationen der Nitrotoluolsulfosäure sind bis jetzt drei gut bekannt und zwar folgende. Eine aus Paranitrotoluol, eine aus Orthonitrotoluol, die mit derjenigen, welche aus Paratoluolsulfosäure entsteht identisch ist, und eine aus Metanitroxylol. Die erste von diesen ist am sorgfältigsten untersucht worden. Beilstein und Kuhlberg[1]) haben sie durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Nitrotoluol dargestellt. In ihrer Abhandlung bemerken sie ausdrücklich, dass bei dieser Reaction nur eine Sulfosäure entsteht. Den Beweis dafür haben sie dadurch geliefert, dass sie die rohe Säure in das Bleisalz verwandelten und dann Löslichkeitsbestimmungen von der ersten und der letzten auskrystallisirten Portion machten. Da diese Bestimmungen dieselben Resultate lieferten, so schien der Schluss allerdings berechtigt.

[1]) Annalen der Chemie 155, 11.

Seit der Zeit hat Ascher[1]) die von Beilstein und Kuhlberg beschriebene Säure gebraucht um eine Dioxybenzoësäure darzustellen. Ascher substituirte zuerst die Nitrogruppe durch Wasserstoff und zeigte, dass die so erhaltene Sulfosäure der Orthoreihe angehörte. Augenscheinlich wurde die Säure keiner Untersuchung unterworfen, um festzustellen, ob sie ein Individuum darstellte, sondern die ausdrückliche Bemerkung von Beilstein wurde als wahr angenommen.

Neulich haben wir nun bei der Darstellung der Paranitrotoluolsulfosäure zum Zwecke einer eben angefangenen Untersuchung über isomere Nitrosulfobenzoësäuren einige Beobachtungen gemacht, welche zeigen, dass Beilstein und Kuhlberg's Bemerkung wenigstens nicht für alle Fälle berechtigt ist, dass, wenn man Paranitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure behandelt, zwei verschiedene, isomere Säuren gebildet werden, und dass diese sich ziemlich leicht von einander trennen lassen.

Das Nitrotoluol, welches zuerst angewandt wurde, stammte aus der Fabrik von H. Trommsdorff, und schien ein beinahe reines Produkt zu sein. Es war gut krystallisirt und frei von öligen Beimengungen. Nach unserem Thermometer schmolz es bei 52°. Da man uns möglicherweise den Vorwurf machen könnte, dass dieses Nitrotoluol mit etwas von der isomeren Verbindung verunreinigt wäre, so haben wir die ganze Masse einige Zeit mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Darin löste sie sich auf und wurde theilweise in die Sulfosäure verwandelt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich das unveränderte Nitrotoluol in Krystallen ab. Dieses wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und dann zu unseren weiteren Versuchen gebraucht. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise gereinigten Verbindung lag um einen Grad höher als der des ursprünglichen Produktes. In beiden Fällen waren die Resultate der Behandlung mit Schwefelsäure identisch, so dass es sicher ist, dass die Bildung der zwei Sulfosäuren nicht auf einer Verunreinigung unseres Nitrotoluols beruht.

Nach Behandlung des Nitrotoluols mit rauchender Schwefelsäure, Verdünnen und Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlensaurem Calcium, wurde die filtrirte Lösung zum Krystallisiren eingedampft. Zuerst schieden sich lange, schöne Nadeln aus und nur dieses eine Salz wurde beobachtet. Nach längerem Stehen aber waren zwei Arten von Krystallen sehr deutlich erkennbar. Diese waren, erstens die eben erwähnten Nadeln und ferner sehr schön ausgebildete, grosse, monoklinische Prismen. Die zwei Salze liessen sich durch mechanische Mittel beinahe vollständig von einander trennen. Nach der Trennung wurde jedes für sich umkrystallisirt und wieder in ihren charakteristischen Formen erhalten. Wiederholte Krystallisationen veränderte

[1]) Diese Berichte IV, 649 und Annalen der Chemie 161, 1.

diese Formen nicht. Die Analysen zeigten, dass beide Salze die Calciumsalze von Nitrotoluolsulfosäuren sind. Das eine Salz enthält 6 Mol. H_2O, das andere nur $4H_2O$.

Die Analysen der Nadeln ergaben folgende Resultate:

1) 0.2672 Gr. verloren 0.0349 Gr. bei 200°, und gaben dann 0 0639 Gr. $CaSO_4$ = 0.018793 Gr. Ca.

2) 0.4345 Gr. verloren 0.056 Gr. bei 200°, und gaben dann $CaSO_4$ = 0.03109 Gr. Ca.

Diese Resultate entsprechen 7.04 pCt. und 7.16 pCt. Ca, und 13.06 pCt. und 12.89 pCt. H_2O.

Die Formel

$$(C_7H_6(NO_2)SO_3)_2Ca + 4H_2O$$

verlangt 7.35 pCt. Ca, und 13.23 pCt. H_2O.

Die Analysen der monoklinischen Prismen ergaben folgende Resultate:

1) 0.5758 Gr. gaben 0.1312 Gr. $CaSO_4$ = 0.03858 Gr. Ca.

2) 0.6663 Gr. gaben 0.1507 Gr. $CaSO_4$ = 0.04432 Gr. Ca.

3) 0.5019 Gr. verloren 0.0942 Gr. H_2O bei 200°.

Die Zahlen entsprechen 6.70 pCt. und 6.65 pCt. Ca, und 18.78 pCt. H_2O.

Die Formel

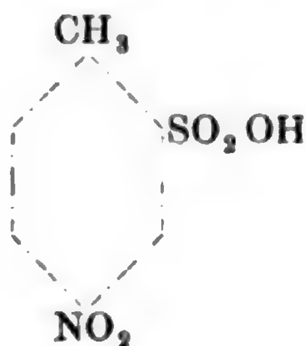
$$(C_7H_6(NO_2)SO_3)_2Ca + 6H_2O$$

verlangt 6.89 pCt. Ca und 18.62 pCt. H_2O.

Wir haben die Säuren von denen diese Salze abstammen noch nicht untersucht; da aber die Nadeln gewöhnlich in etwas grösserer Quantität als die Prismen entstehen, so glauben wir, dass jene sich von der Säure ableiten, welche von Beilstein und Kuhlberg beschrieben und später von Fr. Teussen[1]) studirt wurden.

Die Quantität des zweiten Salzes im Verhältniss zu dem ersten war gross und bildete in einem Versuche völlig die Hälfte des Gemenges. Diese Thatsache beweist, dass die Bildung von zwei Säuren nicht durch eine mögliche Verunreinigung unseres Nitrotoluols verursacht wurde.

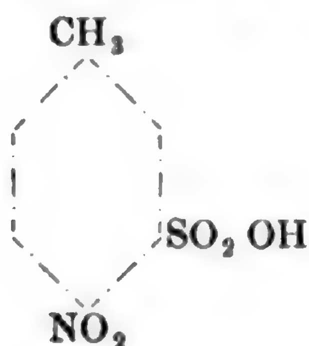
Da Ascher gezeigt hat, dass die bekannte Sulfosäure folgende Constitution besitzt



---

[1]) Diese Berichte VII, 56.

so bleibt für die zweite von uns aufgefundene Modification nur die Formel



übrig.

Wir werden unsere Versuche fortsetzten und hoffen die neue Säure in Protocatechusäure verwandeln zu können. Diese Umwandlung ist möglich, wenn obige Formel die Constitution unserer Säure ausdrückt, und wenn ferner die gewöhnlich für die Protocatechusäure angenommene Formel richtig ist.

---

274. F. R. Japp u. G. Schultz: Ueber das Vorkommen von Methylanthracen im Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In einigen neueren technisch-chemischen Lehrbüchern [1]) findet sich die Angabe, dass Rohanthracen einen Kohlenwasserstoff Paranaphtalin von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12} = C_{14}H_9 . CH_3$ (Methylanthracen) enthalte. Die Quelle, aus der diese Notiz geschöpft, ist die alte Untersuchung von Dumas und Laurent [2]) aus dem Jahre 1832. Spätere Forschungen [3]) haben jedoch dargelegt, dass die genannten Chemiker mit unreinem Anthracen gearbeitet haben, dass also dem von ihnen beschriebenen Kohlenwasserstoff Paranaphtalin die Formel $C_{14}H_{10}$ zukommt. Seit dem Jahre 1832 ist kein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}$ unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen gefunden worden.

Vor einiger Zeit haben nun J. Weiler [4]) und O. Fischer [5]) fast gleichzeitig zwei Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{12}$ erhalten, welche von ihnen als identisch erkannt wurden. Den Eigenschaften nach dem Anthracen sehr ähnlich unterscheiden sie von diesem sich wesentlich dadurch, dass sie bei der Oxydation eine sehr charakteristische Säure (Anthrachinon-Carbonsäure) liefern, während bekannt-

[1]) Ch. Girard et G. de Laire: Traité des dérivés de la houille, p. 84; A. Wurtz: Progrès de l'industrie des matières colorantes, p. 16.
[2]) Ann. chim. et phys. [3] L, 187.
[3]) Wir verweisen auf die Einleitung zu der Abhandlung von Gräbe und Liebermann über Anthracen und Alizarin Annalen Suppl. VII, 258.
[4]) Diese Berichte VII, 1185.
[5]) Diese Berichte VII, 1195.

lich das Oxydationsprodukt des Anthracens einer weiteren Einwirkung der Chromsäure Widerstand leistet. Kurz nach den von Weiler und Fischer gemachten Entdeckungen gelang es Liebermann [1]) aus dem Emodin und der Chrysophansäure mit Zinkstaub Methylanthracen zu gewinnen, dessen Identität gleichfalls durch die daraus dargestellte Säure festgestellt wurde. Neuerdings glückte es dem Einen [2]) von uns denselben Kohlenwasserstoff unter den Zersetzungsprodukten des Terpentinöls durch starke Hitze aufzufinden, und wurde gelegentlich dieser Untersuchung die Vermuthung ausgesprochen, dass das Methylanthracen im Steinkohlentheer enthalten sein müsse. Diese Vermuthung hat nunmehr ihre Bestätigung erhalten, indem es uns gelungen ist diesen Kohlenwasserstoff als einen Begleiter des Phenanthrens und Anthracens aufzufinden.

Zu unserer Untersuchung bedienten wir uns eines Phenanthrenrohmaterials, welches Hr. Greiff in Riehl bei Cöln uns bereitwilligst zur Verfügung gestellt hatte. Dasselbe war durch fractionirte Oxydation mit zweifach chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zum grössten Theil von Anthracen befreit und schliesslich im Dampfstrome destillirt worden. Beim Umkrystallisiren der geschmolzenen bräunlichen Masse aus Alkohol erhielten wir neben Anthracen der Hauptsache nach Phenanthren. Die dunkelen Mutterlaugen enthielten jedoch neben Phenanthren einen über 360° siedenden Körper, welcher sich bei der näheren Untersuchung als Methylanthracen erwies. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in gelben, bei 190° schmelzenden Blättchen, welche (besonders nach dem Schmelzen) eine schöne grüne Fluorescenz zeigten. Die gelbe Farbe konnte selbst durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nicht entfernt werden. Ein eigenthümliches Verhalten zeigte der gelbe Körper gegen Natrium. Erhitzt man die Substanz mit Natrium, so nimmt sie eine rothe Farbe an Der entstandene rothe Körper wird von Benzol, Aether oder Alkohol aufgenommen. Bei zu starkem Erhitzen geht die rothe Farbe in eine bräunliche über, während theilweise Zersetzung eintritt. Der unveränderte Kohlenwasserstoff besitzt nun in alkoholischer Lösung eine röthliche Fluorescenz und wird durch Wasser in röthlichen Flocken gefällt. Ein ganz gleiches Verhalten gegen Natrium zeigte das aus Terpentinöl erhaltene Gemenge von Methylanthracen und Anthracen. Wir zweifeln nicht, dass die gelbe Beimengung (Fritz'sches Chrysogen?) bei dieser Reaction eine Rolle spielt.

Bei der Oxydation der aus Steinkohlentheer gewonnenen Methylanthracens erhielten wir die Anthrachinon-Carbonsäure, welche alle Eigenschaften der von Weiler, Fischer, Liebermann und

[1]) Annalen 183, 163 u. 169.
[2]) Diese Berichte X, 117.

G. vom Rath beschriebenen Substanz besass. Sie wurde aus der Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure in gallertartigen, dem Thonerdehydrat gleichenden Flocken gefällt, welche jedoch nach dem Kochen leicht abfiltrirt werden konnten. Das Natronsalz war in einem Ueberschuss von Alkali schwer löslich. Die Säure war unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig. Sie sublimirte in langen, gelben, bei 282° schmelzenden Nadeln, welche dem Aeusseren nach von Anthrachinon nicht zu unterscheiden waren, aber sich in Ammoniak mit röthlicher Farbe lösten.

Eine Analyse der sublimirten Säure führte zu der Formel

$C_{15}H_8O_4$.

0.1759 Gr. Substanz gaben 0.4617 CO_2 und 0.0520 H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_8O_4$		Gefunden.
C_{15}	180	71.43	71.58
H_8	8	3.17	3.30
O_4	64	25.40	—
	252	100.00	

275. G. Schultz: Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Das von Hrn. F. R. Japp und mir in Arbeit genommene Material enthielt nur unbedeutende Mengen an Methylanthracen. Es ist aber klar, dass man einen Kohlenwasserstoff, der in seinen physikalischen Eigenschaften dem Anthracen näher steht, als dem Phenanthren weniger in einem Phenanthrenrohmaterial, als in gereinigtem Anthracen erwarten darf. Sollte derselbe in grösseren Mengen im käuflichen sublimirten Anthracen enthalten sein, so würde dieser Umstand für die Fabrication künstlichen Alizarins nicht ohne Bedeutung sein. Bekanntlich wird der Gehalt an Anthracen durch die Ueberführung in Anthrachinon und Wägen des letzteren bestimmt. Diese Oxydation wird bei der Analyse jedoch in Eisessig mit Chromsäure vorgenommen, also unter anderen Bedingungen als die nachherige Darstellung des Anthrachinons im Grossen. Nun ist aber das Methylalizarin nach O. Fischer [1]) ein ebenso guter Farbstoff wie das Alizarin; bei der Chinondarstellung entsteht Methylanthrachinon neben Anthrachinon (also später Methylalizarin neben Alizarin), während bei der Analyse nur das Anthrachinon gewogen wird, da die Anthrachinon-Carbonsäure durch gie Behandlung mit Alkalien in Lösung geht. Es würde daraus folden, dass das Anthracen bei einem Gehalte an Methylanthracen unter seinem Werthe bezahlt wird.

[1]) Diese Berichte VIII, 676.

Mit Bestimmtheit ist im käuflichen Alizarin eine Verbindung des Methylanthracens noch nicht nachgewiesen worden. Vielleicht ist die Purpuroxanthincarbonsäure von E. Schunk und H. Römer[1]) ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffs.

Sollte es gelingen grössere Mengen von Methylanthracen aus dem Steinkohlentheer zu isoliren, so kann die Synthese des Emodins sowie die der Chrysophansäure nur eine Frage der Zeit sein.

---

276. A. Pinner: Ueber ein Hexylchloral.

Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. Mai.

Vor fast zwei Jahren erwähnte ich in einer der chemischen Gesellschaft mitgetheilten Abhandlung „über einige bei der Darstellung von Crotonchloral erhaltene Nebenprodukte" (Ber. VIII, 1321) eines hochsiedenden Oeles, welches man bei der Destillation des Rohbutylchlorals mit Wasserdampf gegen Ende der Operation erhält. Dieses Oel zeigt seine Gegenwart schon dadurch an, dass die letzten Antheile des Destillats mit Wasser nicht mehr erstarren, und kann als Nachlauf der Butylchloralfabrikation betrachtet werden. Es stand mir damals leider eine zu geringe und zu sehr verunreinigte Menge zur Verfügung, um eine definitive Entscheidung über seine Zusammensetzung zuzulassen. Aus den Analysen der Substanz schien hervorzugehen, dass dem Oele die Formel $C_6 H_9 Cl_3 O$ zukomme, obwohl der Kohlenstoff um fast 2 pCt. zu hoch, das Chlor um 3 pCt. zu niedrig gefunden war. Es wurde jedoch vorläufig obige Formel acceptirt, weil durch Natronlauge der Körper in ein bei 146° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_5 H_8 Cl_2$ zerfiel, das seinerseits zwei Atome Brom zu addiren vermochte.

Aus den bereits damals gefundenen Daten schien hervorzugehen, dass der fragliche Körper ein neues, drittes Chloral, und zwar der C_6-Reihe angehörig, sei. Sein Geruch, sein dem Butylchloral analoges Zerfallen durch Alkalien unter CO und HCl-Abspaltung sprachen deutlich für diese Auffassung, allein die Aldehydnatur desselben konnte damals nicht erwiesen werden, weil es an Material zur Oxydation desselben zur Säure fehlte.

Durch die Güte der Leiter der Schering'schen Fabrik bin ich vor einiger Zeit in den Besitz einer etwas grösseren Menge dieses vom theoretischen Standpunkte aus nicht uninteressanten Oeles gelangt.

Hr. Dr. Kempf, Chemiker an obiger Fabrik, stellte mir ca. 1 Kg. eines öligen Nachlaufes zur Verfügung, aus welchem ich fast ein halbes Pfund eines zwischen 212—220° siedenden Oeles heraus zu

---

[1]) Diese Berichte X, 172.

fractioniren vermochte, der übrige Theil siedete tiefer und bestand vornehmlich aus Butylchloral. Es wurde der zwischen 212—214° siedende Antheil analysirt, und folgende Zahlen gefunden: 0.2329 Gr. Substanz gaben 0.2952 Gr. CO_2 und 0.0895 Gr. H_2O.

	Gefunden.	Theorie.
C	34.57 pCt.	35.38 pCt.
H	4.27 -	4.42 -

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung $C_6H_9Cl_3O$. Aber auch nach häufigem Fractioniren war der Körper, wie obige Analyse zeigt, noch etwas mit Butylchloral verunreinigt.

Dieses Oel, dessen Geruch zwar augenblicklich an den des gewöhnlichen und des Butylchlorals erinnert, jedoch ganz eigenthümlich ist, verbindet sich nicht mehr mit Wasser zu einem festen Hydrat, ebenso wenig hat es gelingen wollen, es mit Blausäure zu einem Cyanhydrat umzuwandeln. Dagegen wird es durch starke Basen sofort in ameisensaures Salz, Chlorid und $C_5H_8Cl_2$ gespalten:

$$C_6H_9Cl_3O + 2NaHO = C_5H_8Cl_2 + NaCl + NaCHO_2 + H_2O.$$

In Wasser unlöslich, mischt es sich mit Alkohol, Aether, Benzol. Es destillirt ohne jegliche Zersetzung. Der Siedepunkt scheint zwischen 212—214° zu liegen, wenigstens sammelten sich innerhalb dieses Temperaturintervalls etwas grössere Mengen an. Seine Wirkung auf den Organismus scheint nicht bedeutend zu sein, so blieb ca. 1 Gr. des Oels, gelöst in der vierfachen Menge verdünnten Weingeistes, einem mittelgrossen Kaninchen unter die Haut injicirt, ohne weitere Wirkung. Durch rauchende Salpetersäure oxydirt es sich.

Vermischt man einen Theil des Oels mit ca. 2 Theilen rauchender Salpetersäure und lässt die klare Mischung, um eine etwa beginnende plötzliche Reaction zu vermeiden, in kaltem Wasser 24 Stunden lang stehen, so scheidet sich meist am Boden des Gefässes ein dickes Oel ab, welches nach mehreren Tagen erstarrt, während ein grosser Theil der entstandenen Säure in Lösung verbleibt. Es ist nicht rathsam, die rauchende Salpetersäure von der in ihr noch gelösten Säure durch Destillation zu entfernen, weil schon bei etwa 130° die Säure zu zersetzen sich beginnt und braun wird. Besser ist es, das Oxydationsprodukt in die 6—8fache Menge Wasser zu giessen und das ausgeschiedene und am Boden sich ansammelnde Oel mehrere Tage unter dem Wasser zu lassen, nach welcher Zeit es gewöhnlich erstarrt. Man trennt die fest gewordene Masse vom Wasser, löst sie in einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther und lässt auskrystallisiren. Auf diesem Wege lässt sich die Säure von der zugleich entstandenen Trichlorbuttersäure ziemlich gut trennen. Die Analyse bestätigte die von der Theorie erwartete Zusammensetzung $C_6H_9Cl_3O_2$.

1) 0.2278 Gr. Substanz gaben 0.2700 Gr. CO_2 und 0.0890 Gr. H_2O
2) 0.2761 - - - 0.3267 - CO_2 - 0.1119 - H_2O
3) 0.189 - - - 0.366 - AgCl.

	Versuch.		Theorie.
C	32.32 pCt.	32.27 pCt.	32.80 pCt.
H	4.34 -	4.50 -	4.10 -
Cl	47.90 -		48.50 -

Aus den Analysen ist ersichtlich, dass die Substanz noch nicht völlig rein war.

Diese, vorläufig als Trichlorcapronsäure zu bezeichnende Substanz, ist in Wasser so gut wie unlöslich, ausserordentlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, etwas schwerer löslich in Petroleumäther, so dass eine gesättigte Lösung der Säure in Benzol, auf Zusatz von Petroleumäther, den grössten Theil der Säure als feines Krystallpulver niederfallen lässt. Der Schmelzpunkt wurde bei 64° gefunden, wahrscheinlich liegt der der reinen Säure höher. Beim Erhitzen bräunt sie sich, so dass der Siedepunkt nicht bestimmt werden kann.

Interessant ist die Einwirkung reducirender Substanzen auf die Säure. Trägt man die geschmolzene und mit Wasser zusammengeschüttelte Säure in unter Wasser befindliches, überschüssiges Zinkpulver, so verursacht jeder Tropfen heftiges Zischen. Wird, nachdem die Säure vollständig eingetragen ist, durch Zusatz von HCl eine langsame Wasserstoffentwickelung erzeugt, so bekleidet sich das Zink nach einigen Tagen mit langen, flachen Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Das entstandene Reductionsprodukt wurde mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte Rückstand aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

1) 0.3030 Gr. Substanz gaben 0.7020 Gr. CO_2 und 0.2478 Gr. H_2O,
2) 0.2003 - - - 0.4598 - CO_2 - 0.1592 - H_2O.

Die neue Verbindung hat demnach die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$.

	Versuch.		Theorie.
C	63.19 pCt.	62.61 pCt.	63.16 pCt.
H	9.09 -	8.83 -	8.77 -

Diese, vorläufig als Hexylensäure zu bezeichnende Säure krystallisirt aus Aether in glänzend weissen, langen, flachen, biegsamen Nadeln, aus Petroleumäther in rautenförmigen, übereinander geschobenen Blättchen, schmilzt bei 39°, ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Petroleumäther. Leider lässt die Ausbeute noch viel zu wünschen übrig, ich habe nur so geringe Mengen in Händen gehabt, dass ich den Siedepunkt nicht zu bestimmen vermochte.

Die Reduction der Trichlorcapronsäure findet daher in der Weise statt, dass zuerst dem Molekül zwei Chlor entzogen, und dann das dritte Cl durch H ausgetauscht wird. Wenn man sich erinnert, dass die Reduction der Trichlorbuttersäure (aus Butylchloral) durch Zinkstaub stets nur nach der Richtung hin erfolgt, dass dem Molekül zwei

Cl entzogen werden und Monochlorcrotonsäure gebildet wird, dass es dagegen nur äusserst schwierig und nur durch Natriumamalgam gelingt, die Monochlorcrotonsäure in Crotonsäure umzuwandeln, so ist die Leichtigkeit, mit welcher die Trichlorcapronsäure alle drei Cl verliert, sehr bemerkenswerth.

Ob die Hexylensäure mit einer der bekannten, gleichzusammengesetzten Säuren identisch ist, lässt sich vor der Hand noch nicht entscheiden. Von Säuren der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$ sind meines Wissens drei beschrieben worden.

1) Die Hydrosorbinsäure von Barringer und Fittig durch Reduction der Sorbinsäure dargestellt. (s. Zeitschr. Chem. 1870, 425) Sie ist ein in Wasser wenig lösliches, schweissartig riechendes, bei 201° siedendes und bei — 18° noch nicht erstarrendes Oel.

2) Die Pyroterebinsäure, zuerst von Rabourdin durch trockene Destillation der Terebinsäure dargestellt, ist nach allen bisherigen Untersuchungen ebenfalls flüssig, siedet bei 210°, löst sich in 25 Thln. Wasser und besitzt einen der Buttersäure ähnlichen Geruch.

3) Die Aethylcrotonsäure, von Frankland und Duppa durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf diäthoxalsaures Aethyl und Verseifen des so erhaltenen Aethers dargestellt (Ann. 136, 1), wird als eine in grossen, vierseitigen Prismen krystallisirende, eigenthümlich riechende, bei 39.5° schmelzende, schon bei gew. Temp. sublimirende Substanz beschrieben.

Zum Vergleich mit der von mir erhaltenen Säure käme nur die Aethylcrotonsäure in Betracht, und nur eine genaue Untersuchung beider Säuren könnte deren Identität oder Isomerie erweisen, zu einer solchen Untersuchung fehlt mir aber vorläufig das Material und ich kann daher heute nur die Vermuthung aussprechen, dass beide nur isomer seien. Sowohl der Umstand, dass die Aethylcrotonsäure nach einem Gemisch von Pyrogallussäure und Benzoësäure riechen soll, während die Hexylensäure einen äusserst schwachen fruchtartigen und wahrscheinlich ihr gar nicht eigenthümlichen Geruch besitzt, als auch, dass die Aethylcrotonsäure in vierseitigen Prismen krystallisirt, während die Hexylensäure entweder lange, flache Nadeln (aus Aether) oder rautenförmige Plättchen (aus Petroleumäther) bildet, sprechen für Isomerie beider Säuren. Endlich soll die Aethylcrotonsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren, was ich bei der Hexylensäure in keiner Weise beobachten konnte. Kleine Mengen, die wochenlang offen auf Uhrgläsern lagen, verminderten sich in keiner Weise. Doch muss die Frage noch offen bleiben.

Das Studium dieser Säure soll auch Aufschluss geben über die Constitution derselben und über die Möglichkeit der Bildung eines Hexylchlorals aus Aldehyd. Es wäre nämlich denkbar und nicht unwahrscheinlich, dass bei der Condensation des Aldehyds drei Mole-

küle desselben zusammenträten und einen Körper C_6H_8O bildeten, der zum Aldehyd sich verhielte wie Phoron zu Aceton, und dass dieses Condensationsprodukt HCl und 2Cl addirte, um $C_6H_9Cl_3O$ zu liefern, oder, was schliesslich zu demselben Resultate führen würde, dass Monochlorcrotonaldehyd mit noch einem Aldehydmolekül sich condensirte zu C_6H_7ClO, welches zwei HCl aufzunehmen im Stande wäre. Jedoch sind bis jetzt, wo der Chemismus der Butylchloralbildung noch nicht genügend geklärt ist, dergleichen Speculationen ohne sichere Grundlage.

Einige Versuche, die ich schon vor längerer Zeit gemacht habe, um die anfängliche Einwirkung des Chlors auf Aldehyd zu erforschen, haben nicht genügend Licht zu bringen vermocht. Ich leitete unter sehr starker Abkühlung, um jede Condensation soviel als möglich zu vermeiden, so lange Chlor in reinen Paraldehyd, bis ein Mol. Cl von einem Mol. Aldehyd absorbirt worden war. Das helle Reactionsprodukt hatte sich meist schon durch Ausscheidung von H_2O etwas getrübt, es löste sich nicht vollständig in Wasser und wurde entweder durch Waschen mit Wasser von dem grössten Theil der Salzsäure befreit und destillirt, oder direct der Destillation unterworfen. Die Verarbeitung des Produkts musste sofort unternommen werden, weil schon nach wenigen Tagen tiefe Bräunung und Verharzung eintrat. Aber auch durch die Destillation trat jedesmal beträchtliche Verharzung ein, so dass an eine anhaltende Fractionirung zur Gewinnung reiner Mittelprodukte nicht zu denken war. Es zeigte sich nämlich bei der Destillation, dass ein grosser Theil des Aldehyds noch unangegriffen geblieben war, kenntlich durch seinen Geruch und seinen niedrigen Siedepunkt, und dass ein anderer Theil zu weit gechlort worden war, sich also in Butylchloral verwandelt hatte. Nur die Mittelprodukte konnten Aufschluss über die Natur des Processes geben.

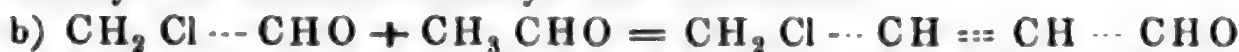
Es konnten nämlich 1) zwei Mol. Aldehyd sich zu Crotonaldehyd condensiren und dieser erst ein H durch Cl ersetzen und Monochlorcrotonaldehyd bilden, welcher seinerseits durch Addition von 2Cl sich in Butylchloral verwandelte. Die Erkennung selbst geringer Mengen von Crotonaldehyd ist ausserordentlich leicht durch den Geruch desselben. Die um 100° siedenden Antheile (Crotonaldehyd siedet bei 105°) zeigten diesen Geruch in keiner Weise, so dass diese Möglichkeit von vornherein ausgeschlossen war.

2) Es konnte zuerst Chloracetyl entstehen und dieses mit einem Mol. Aldehyd sich zu Monochlorcrotonaldehyd condensiren:

a) $CH_3COCl + CH_3COH = CH_3 - CCl = CH - CHO.$

Es ist mir nicht gelungen, Chloracetyl unter den ersten Destillationsantheilen nachzuweisen, ebenso hatten Versuche zur directen Synthese des Chlorcrotonaldehyds aus Chloracetyl und Aldehyd negativen Erfolg.

3) Es konnte Monochloraldehyd entstehen und dieser mit einem Aldehyd zu Chlorcrotonaldehyd sich condensiren.


b) $CH_2Cl - CHO + CH_3CHO = CH_2Cl - CH = CH - CHO$

c) $CH_3 - CHO + CH_2Cl - CHO = CH_3 - CH = CCl - CHO$.

Der Monochloraldehyd musste in den zwischen 90—100° siedenden Antheilen enthalten sein, es wurde deshalb eine bei 95° übergegangene Portion analysirt und 35.5 pCt. C, 4.9 pCt. H und 38 pCt. Cl gefunden, während $CH_2Cl - CHO$ die Zahlen 30.6 pCt. C, 3.8 pCt. H und 45.2 pCt. Cl verlangt. Eine Chorbestimmung einer bei 115° destillirten Portion gab nur 36.8 pCt. Cl, so dass die Verunreinigung möglicher Weise in Paraldehyd bestand.

Auch Monochlorcrotonaldehyd, der bei 148° siedet, konnte nicht isolirt werden, weil bei dieser Temperatur der ganze Kolbeninhalt verharzt war. Dass aber die Bildung von Butylchloral die Entstehung von Monochlorcrotonaldehyd voraussetzt, habe ich bereits früher (Ber. VIII, 1561) nachgewiesen. Es haben demnach meine Versuche die Richtigkeit irgend einer der oben angeführten Gleichungen nicht mit Sicherheit entschieden. Für die Gleichung a, (Bildung aus Chloracetyl) würde vielleicht sprechen, wenn in der That die von Geuther durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigäther etc. erhaltene Chlorcrotonsäure (von ihm Chlortetracrylsäure genannt, Jahresber. 1871, 575) identisch wäre mit der aus Trichlorbuttersäure durch Reduction erhaltenen Säure [vergl. hierüber Sarnow Ann. Chem. 164, 93][1]).

Schliesslich sei noch einer Substanz Erwähnung gethan, die im Rohbutylchloral vorhanden ist und zuweilen sogar in grösserer Menge sich bilden kann. Es ist dies eine angenehm riechende, bei 150° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_4Cl_4$. Aus einem Nebenprodukt der Butylchloralfabrikation in der Schering'schen Farik erhielt ich einmal dieses Oel in bedeutender Menge, so dass seine Reinigung keine Schwierigkeiten bot und obige Zusammensetzung durch Analyse und Dampfdichtebestimmung constatirt werden konnte.

1) 0.3510 Gr. Substanz gaben 0.2602 Gr. CO_2 und 0.0834 Gr. H_2O.
2) 0.2308 - - - 0.7233 - AgCl.

	Versuch.	Theorie.
C	20.2 pCt.	19.8 pCt.
H	2.7 -	2.2 -
Cl	77.5 -	78.0 -

[1]) Die Identität der durch Reduction aus Trichlorbuttersäure erhaltenen und der durch Oxydation aus Chlorcrotonaldehyd entstehenden Chlorcrotonsäuren habe ich auf indirectem Wege nachgewiesen. Durch Oxydation mittelst Salpetersäure wird nämlich der Chlorcrotonaldehyd vollständig in Oxalsäure verwandelt. Wenn man hingegen durch Brom zuerst den Chlorcrotonaldehyd in Chlorbibrombutylaldehyd überführt, diesen zur Säure oxydirt und dann durch Zink die beiden Bromatome wieder entfernt, so erhält man eine Monochlorcrotonsäure, die vollständig den Habitus der bekannten zeigt und bei 98° schmilzt.

Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 89, statt 91 (H = 1).

Die Entstehung dieses Allylentetrachorids bei der Butylchloraldarstellung ist leicht zu erklären. Es wird nämlich, wenn auch viel schwieriger wie durch Alkalien, das Butylchloral durch lang andauernde Wirkung starker Säuren in Allylendichlorid, Salzsäure und Ameisensäure gespalten:

$$C_4H_5Cl_3O + H_2O = C_3H_4Cl_2 + HCl + CH_2O_2.$$

Die Gelegenheit zum Zerfall in diese Stoffe ist bei der Chloraldarstellung durch die lang dauernde Gegenwart stärkster Salzsäure bei höherer Temperatur gegeben. Das so entstandene Allylendichlorid nimmt aber begierig noch zwei Atome Chlor auf, um in das Tetrachlorid überzugehen. Da nun das Allylentetrachlorid die Zersetzung schon fertig gebildeten Butylchlorals voraussetzt, so liegt es im Interesse des Fabrikanten, die Chlorirung des Aldehyds so lange als möglich bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen und möglichst kurze Zeit nur zu erwärmen.

Berlin, Laboratorium der Kgl. Thierarzneischule.

---

277. A. Pinner u. Fr. Fuchs: Zur Kenntniss des Chlorals.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Mai von Hrn. Pinner.)

In den folgenden Zeilen erlauben wir uns, der Gesellschaft die Resultate einer Untersuchung mitzutheilen, welche durch den Weggang des Einen von uns nicht völlig zum Abschluss gelangt ist, jedoch weiter geführt wird und demnächst in den nicht vollendeten Theilen ergänzt werden soll. Die Untersuchung wurde in der Absicht begonnen, das Chlor des Chlorals durch andere Atomgruppen auszutauschen, weshalb wir vorerst nach Derivaten suchten, welche dem Angriff chemischer Agentien besseren Widerstand entgegenzusetzen vermochten, als das Chloral selbst. Wenn nun auch die Reactionen meist anders als wir erwarten konnten verliefen, sind doch die Resultate, welche wir erhalten haben, interessant genug, um ihre Mittheilung in der jetzigen Form zu rechtfertigen.

Wir gingen zunächst von dem von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Bischoff [1]) dargestellten Chloralcyanhydrat aus. Diese Verbindung, welche ausserordentlich leicht erhalten wird, wenn man Chloralhydrat mit der aus einer ungefähr gleichen Gewichtsmenge Blutlaugensalz erhältlichen Blausäure mischt, die Mischung über Nacht stehen lässt, und dann die überschüssige Blausäure und das Wasser auf dem Dampfbade entfernt, zersetzt sich nicht, wie damals angegeben worden ist, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt

[1]) Diese Berichte V, 113.

vollständig, sondern kann unter theilweiser Zersetzung destillirt werden und siedet zwischen 215—220°. Ihre leichte Zerlegbarkeit jedoch in Blausäure und Chloral selbst durch sehr verdünnte Alkalien machte sie wenig geeignet für unsere Zwecke. Bessere Resultate schien die aus ihr darstellbare Acetylverbindung zu versprechen. Man erhält das

Chloralacetylcyanid, wenn Chloralcyanhydrat mit ca. ¾ seines Gewichts Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang gekocht, die braun gewordene Flüssigkeit abdestillirt und der über 160° übergehende Antheil in einem am besten mit kaltem Wasser zum Theil gefüllten Kolben aufgefangen wird. Es setzt sich alsdann die Acetylverbindung als schwere Flüssigkeit auf dem Boden ab und erstarrt nach wiederholtem Waschen mit kaltem Wasser krystallinisch. Nach 24stündigem Stehen giesst man das Wasser mit dem noch flüssigen Antheile (der übrigens beim abermaligen Schütteln mit Wasser gleichfalls erstarrt) sorgfältig ab, schmelzt den Krystallkuchen durch Einstellen des Kolbens in warmes Wasser, giesst die flüssige Masse in eine flache Schale, zerreibt sie nach abermaligem Erstarren und trocknet sie zwischen Fliesspapier. Die Ausbeute beträgt alsdann etwa 85 pCt. vom angewendeten Chloralcyanhydrat. Durch eine Verbrennung wurde die Zusammensetzung des Körpers bestätigt gefunden.

0.4159 Gr. Substanz gaben 0.4263 Gr. CO_2 und 0.0704 Gr. H_2O.

	Gefunden.	Theorie.
C	27.93 pCt.	27.71 pCt.
H	1.88 -	1.85 -

Das Chloralacetylcyanid, $CCl_3 - CH(OC_2H_3O) - CN$, krystallisirt in grossen, bis zu 1½ Cm. Durchmesser fassenden, in einander verwachsenen, rhomboëdrischen, wasserklaren Krystallen, schmilzt bei 31° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet ohne Zersetzung bei 208°. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es und sein Dampf reizt die Augen heftig zu Thränen. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, schwerer in Petroleumäther. [1]) Durch verdünnte fixe Alkalien wird es in der Kälte kaum angegriffen, concentrirte fixe Alkalien zerlegen

[1]) Interessant ist die physiologische Wirkung dieser Verbindung, wie sich bei einigen Versuchen, welche Hr. Prof. Munk im physiologischen Laboratorium der Thierarzneischule anzustellen die Güte hatte, ergeben hat. In Folgendem theile ich den Auszug aus dem Protokoll über einen dieser Versuche, bei welchem die Wirkung mehr als zwei Stunden hindurch beobachtet werden konnte, mit.

Ein mittelgrosses Kaninchen erhielt eine subcutane Injection von 0.5 Cc. einer 10 pCt. Lösung der Verbindung in verdünntem Weingeist. Nach 7 Minuten hatten die Blutgefässe der Ohren sich stark erweitert, nahmen aber nach längerer Zeit, ohne dass weitere Erscheinungen sich zeigten, ihre normalen Verhältnisse wieder an, so dass nach 45 Min. eine zweite Injection von 0.25 Cc. der Lösung gemacht wurde. Wiederum trat nach 7 Min. starke Erweiterung der Blutgefässe ein und

es in der Kälte sehr langsam, schneller beim Kochen in Essigsäure und Chloralcyanhydrat, das natürlich durch die Basen sofort weiter zerlegt wird in Blausäure, Chloroform u. s. w. Aminbasen wirken, wie weiter unten gezeigt wird, viel heftiger und nach ganz anderer Richtung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte in das Säureamid allmälig übergeführt.

Acetyltrichlormilchsäureamid,

$$CCl_3 - CH(OC_2H_3O) - CONH_2,$$

wird erhalten, wenn zu einer Lösung des Acetylcyanids in möglichst wenig Eisessig nach und nach unter Umrühren die dreifache Menge conc. Schwefelsäure hinzugefügt wird. Man lässt die dickflüssige Lösung einige Tage stehen, giesst sie in kaltes Wasser und zieht das Amid mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers scheiden sich feine weisse Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Die Analyse ergab:

1) 0.2761 Gr. Substanz gaben 0.2572 Gr. CO_2 und 0.0610 Gr. H_2O,
2) 0.2980 - - - 0.2776 - CO_2 - 0.0713 - H_2O,
3) 0.3364 - - - 0.6130 - AgCl - 0.0070 - Ag,
4) 0.5569 - - liefert. bei 9° C. u. 760.2 Mm. Druck 30.6 Cc. N.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	25.40 pCt.	25.41 pCt.	25.59 pCt.
H	2.46 -	2.66 -	2.56 -
Cl	45.77 -		45.42 -
N	6.6 -		5.97 -

eine allmälige Verlangsamung der Respiration. Nach 19 Min. sinkt das Thier auf den Tisch, dann tritt innerhalb 2 Min. Krampf der Nackenmuskeln ein, das Thier fällt auf die Seite, und sogleich gerathen die vorderen, dann auch die hinteren Extremitäten und Schwanz in Tetanus. Wenige Minuten später hat der Tetanus aufgehört, die Blutgefässe der Ohren sind wieder eng, die Zahl der Respirationen ist in den letzten 20 Min. von 144 auf 64 gesunken. Nun nimmt innerhalb der nächsten 75 Min. (bis zum Tode) die Zahl der Respirationen ganz allmälig bis auf 0 ab. Dabei werden innerhalb der ersten 25 Min. noch Reflexe vom Schwanz, innerhalb der ersten 35 Min. Reflexe von der Cornea erhalten, 45 Min. vor dem Tode tritt bei der Respirationsfrequenz von 22 Maulsperre auf.

Die sofort nach dem Tode ausgeführte Section (die Temperatur im Rectum war auf 34° gesunken) ergab, dass das Herz regelmässig, wenn auch schwächer, schlägt. Die Pulsschläge haben sich während der Dauer des Versuches überhaupt nicht wesentlich geändert.

Es wirkt demnach unsere Acetylverbindung insofern abweichend vom Chloralcyanhydrat, das bekanntlich vollständig wie starke Blausäure wirkt, als die Sauerstoffentziehung der Gewebe ganz allmälig vorschreitet, so dass es scheint, als ob die Verbindung mit ihrer fortschreitenden Ueberführung im Organismus in Blausäure zur Wirkung gelangt. Sichtlich werden in erster Linie die Gefässcentren, dann die motorischen Centren des Rückenmarks und schliesslich das Athemcentrum afficirt und gelähmt. Eine eingehende physiologische Untersuchung dürfte nicht ohne Interesse sein.

Das Acetyltrichlormilchsäureamid löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und ist unlöslich in Petroleumäther. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich, die wässerige Lösung reagirt sauer. Es schmilzt bei 94—95°. Es ist weder sublimirbar, noch destillirbar.

In gleicher Weise erhält man aus dem Chloralcyanhydrat selbst das

Trichlormilchsäureamid, CCl_3 — CH (OH) — CO NH_2.

Man vermischt eine Lösung von Chloralcyanhydrat in Eisessig nach und nach mit conc. Schwefelsäure, giesst nach mehrtägigem Stehen die dickflüssige Masse in kaltes Wasser, zieht mit Aether aus und erhält nach dem Verdunsten des Aethers nadelförmige Krystalle, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Die Analyse der über Schwefelsäure oder bei 50° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

1) 0.3080 Gr. Substanz gaben 0.2130 Gr. CO_2 und 0.0701 Gr. H_2O,
2) 0.2117 - - - 0.1412 - CO_2 - 0.0474 - H_2O,
3) 0.1793 - - - 0.1250 - CO_2 - 0.0388 - H_2O,
4) 0.2328 - - - 0.5095 - AgCl - 0.0087 - Ag.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen:

	Versuch.			Theorie.
C	18.86 pCt.	18.19 pCt.	19.01 pCt.	18.70 pCt.
H	2.53 -	2.49 -	2.40 -	2.08 -
Cl	55.38 -			55.32 -

Das Trichlormilchsäureamid krystallisirt in feinen weissen Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroleumäther, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Es schmilzt bei 95 bis 96°.

Es dürfte dieser Weg, Einwirkung conc. Schwefelsäure auf das Cyanid, wohl auch der beste sein, um zum Trichlormilchsäureamid zu gelangen. Die gebräuchliche Darstellungsmethode von Säureamiden, nämlich Zersetzung des Aethers durch Ammoniak, führt hier zu ganz anderen Resultaten, die grösseres Interesse verdienen und später mitgetheilt werden sollen.

Ihrer grossen Krystallisationsfähigkeit wegen sei hier noch die Acetylverbindung der Trichlormilchsäure CCl_3 CH (OC_2H_3O) COOH erwähnt, welche durch Kochen der Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid zu erhalten ist. Sie scheidet sich beim Eingiessen des Reactionsprodukts in Wasser krystallinisch ab, löst sich leicht in Benzol, aus welchem sie in prachtvollen Krystallen beim Verdunsten des Lösungsmittels anschiesst, ist unlöslich in Petroleumäther und schmilzt bei 65°.

Die Analyse bestätigte die eben erwähnte Zusammensetzung:

1) 0.2533 Gr. gaben 0.2326 Gr. CO_2 und 0.0514 Gr. H_2O.
2) 0.2014 - - 0.1894 - CO_2 - 0.0413 - H_2O.

	Gefunden.		Theorie.
C	25.04 pCt.	25.6 pCt.	25.5 pCt.
H	2.25 -	2.27 -	2.1 -

Wie bereits erwähnt, benutzten wir zuerst das gegen fixe Alkalien ziemlich beständige Chloralacetylcyanid als Ausgangspunkt für die Darstellung von solchen Derivaten, in denen das Chlor durch andere Atomgruppen ausgetauscht sein sollte.

1) Einwirkung von Anilin auf Chloralacetylcyanid. Fügt man zu 50 Gr. in wenig Alkohol oder Aether gelösten Chloralacetylcyanids etwas mehr als die gleiche Quantität Anilin (ca. 2 Mol. C_6H_7N auf 1 Mol.), so tritt unter starker Erwärmung und Blausäureentwickelung eine heftige Reaction ein, die durch äussere Abkühlung gemässigt werden muss. Die Anfangs lichtgelbe Masse färbt sich ein wenig dunkler und erstarrt nach dem Erkalten vollständig zu einer fast weissen, krystallinischen Masse. Das Reactionsproduct wird nach dem Schmelzen in eine Schale gegossen, zur Entfernung des überschüssigen Anilins erst mit salzsäurehaltigem Wasser, schliesslich mit reinem Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt constant bei 117—118°.

Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_8H_7Cl_2NO$.

1) 0.2758 Gr. Sbst. gaben 0.4760 Gr. CO_2 und 0.0953 Gr. H_2O;
2) 0.2355 - - - 0.4061 - CO_2 - 0.0805 - H_2O;
3) 0.2564 - - - 0.3515 - AgCl - 0.0084 - Ag;
4) 0.2281 - - - bei 8° C. und 742.9 Mm. Druck 13.85 Cc. feuchtes N.

	Versuch.		Theorie.
C	47.07 pCt.	47.03 pCt.	47.06 pCt.
H	3.84 -	3.80 -	3.43 -
Cl	35.00 -		34.80 -
N	7.14 -		6.86 -

Der Körper krystallisirt beim schnellen Verdampfen seiner Lösung in Nadeln, beim langsamen Verdunsten aus absolut alkoholischer Lösung dagegen in grossen, wohl ausgebildeten, durchsichtigen, sehr glänzenden Krystallen, die bei 117—118° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren. Er ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Petroleumäther und in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser.

Er besitzt in Folge seines bedeutenden Chlorgehaltes saure Eigenschaften, ist leicht löslich in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder krystallinisch gefällt. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung zersetzt er sich und entwickelt den charakteristischen, widerlichen

Geruch nach Isocyanphenyl. Mit gebranntem Kalk destillirt liefert er neben Isocyanphenyl Acetanilid.

Unser Körper ist augenscheinlich identisch mit dem von Hrn. C. O. Cech in diesen Berichten (IX, 337) unter dem Namen Chloranilid beschriebenen. Hr. Cech hat denselben durch Einwirkung von Anilin auf sein sog. Chloralcyanidcyanat erhalten und fasst ihn als $CCl_2(C_6H_6N) - CHO$, also als Anilinsubstitut des Chlorals, auf. Auch wir waren Anfangs der Meinung, dass derselbe ein Chloral sei, in welchem ein Cl durch den Anilinrest ausgetauscht wäre. Allein durch weitere Reactionen, die in Nachfolgendem beschrieben sind, glauben wir schon jetzt behaupten zu können, dass die Reaction verwickelter und dass unser Körper nichts anderes als ein zweifach gechlortes Acetanilid ist, $CHCl_2 - CO.NC_6H_6$. Auch die Entstehung von Acetanilid bei der Destillation über Kalk weist schon darauf hin[1]).

Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Chloralacetylcyanid. Ein Theil der Acetylverbindung wurde mit zwei Theilen Anilinacetats zusammengebracht. Sofort entwickelte sich starker Blausäuregeruch, doch zeigt sich die Reaction durch die geringere Erwärmung als nicht so heftig, wie bei freiem Anilin. Zur Vollendung der Reaction wurde noch 5—10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, erkalten gelassen und das Reactionsprodukt in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich ein bräunliches Oel ab, welches nach kurzer Zeit und namentlich nach wiederholtem Schütteln mit frischen Quantitäten Wasser krystallinisch erstarrt.

Das Produkt, welches bei ca. 100° schmilzt, lässt sich durch häufig wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol in zwei Körper zerlegen, von denen der eine als der etwas schwerer lösliche zuerst auskrystallisirt, während der andere namentlich in den letzten Mutterlaugen sich ansammelt. Der erstere schmilzt schliesslich bei 118° und ist nichts anderes als Dichloracetanilid, während der Schmelzpunkt des anderen allmählig auf 83—84° sinkt.

Die Analyse führte zu folgendem Resultate:

---

[1]) Die synthetische Darstellung des Dichloracetanilids, welche die letzte Entscheidung über die Constitution unseres Körpers geben soll, ist noch nicht ausgeführt. Versuche, das Anilid aus Dichloressigäther und Anilin darzustellen, gaben negatives Resultat. Hierbei sei zugleich erwähnt, dass die Ausbeute an Dichloressigäther aus Cyankalium und Chloralhydrat, wie Hr. Wallach auch angegeben hat, eine vorzügliche ist. Wir haben aus 100 Gr. Chloralhydrat und 100 Gr. gutem käuflichen Cyankalium nach dem Waschen mit Wasser und Destilliren mit Wasserdämpfen ca. 65 Gr. eines Rohproduktes erhalten, von welchem bei der Rectification nur wenige Tropfen unter 156°, alles Uebrige zwischen 156—157° destillirte, so dass die Ausbeute mehr als ¾ der theoretisch möglichen beträgt.

1) 0.2047 Gr. Substanz gaben 0.4219 Gr. CO_2 und 0.0947 Gr. H_2O.
2) 0.2290 - - - 0.4769 - CO_2 - 0.1054 - H_2O.
3) 0.2576 - - - 0.1926 - Ag Cl - 0.0084 - Ag.
4) 0.2397 - - - bei 9° C. und 757.9 Mm. Druck 18 Ccm. feuchten N.

Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel $C_8 H_8 Cl NO$ berechnen, obgleich unsere Substanz noch ein wenig verunreinigt mit dem Dichloracetanilid erscheint.

	Versuch.		Theorie.
C	56.21 pCt.	56.79 pCt.	56.63 pCt.
H	5.14 -	5.11 -	4.72 -
Cl	21.71 -	— -	20.94 -
N	8.99 -	— -	8.26 -

Bei der Annahme, die Verbindung $C_8 H_8 Cl NO$ sei ein Anilinderivat des Chlorals, also $CH Cl (C_6 H_6 N) CHO$, würde es völlig unerklärlich sein, weshalb für das zweite Atom im Chloral nicht gleichfalls der Rest des Anilins eingetreten ist, sondern ein H. Leichter verständlich dagegen wird die Reaction, wenn wir sie als Monochloracetanilid betrachten, als $CH_2 Cl - CONC_6 H_6$. Es würde alsdann neben der Bildung von Dichloracetanilid auch eine Reduction eingetreten sein.

Die Verbindung krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln, die bei 84° schmelzen, sehr leicht löslich sind in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, unlöslich in Petroleumäther, fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter löslich in heissem Wasser. Sie sublimirt in feinen, glänzend weissen Nadeln. In Alkalien ist sie schwieriger löslich als das Dichloracetanilid, wird jedoch durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder gefällt. Beim Kochen der alkalischen Lösung zersetzt sie sich unter Entwickelung des Geruchs nach Isocyanphenyl. Mit gebranntem Kalk destillirt liefert sie neben Isocyanphenyl Acetanilid. In unreinem Zustande färbt sich die Substanz an der Luft bald roth, die reinen Krystalle verändern jedoch ihre Farbe nicht.

Das Monochloracetanilid ist 1873 von Tommasi durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetylchlorid dargestellt (Compt. rend. 76. 885) und als ein aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in Warzen krystallisirender Körper, der in Aether und Essigsäure leicht löslich ist, beschrieben worden. Er fand den Schmelzpunkt bei 97°. Trotz der grossen Differenz im Schmelzpunkt halten wir vorläufig unseren Körper mit dem von Tommasi erhaltenen für identisch.

Da wir im Beginn unserer Untersuchung die beiden gechlorten Acetanilide als Anilinderivate des Chlorals auffassten, und da wir ferner Produkte erhielten, die kohlenstoffreicher und chlorärmer waren als das Monochloracetanilid (so z. B. von einer bei 84° schmelzenden Substanz 58.2 pCt. C, 5.2 pCt. H, 17.33 pCt. Cl, während Chloracet-

anilid 56.6 pCt. C, 4.7 pCt. H, 20.94 pCt. Cl verlangt), so versuchten wir alle drei Cl im Chloral zu verdrängen. 1 Molekül Chloralacetylcyanid wurde deshalb mit 6 Mol. Anilin am Rückflusskühler längere Zeit gekocht und nach heftiger Blausäureentwickelung eine tiefbraunrothe, harzartige Masse gewonnen, die nach längerem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure einen braunen Rückstand hinterliess, welcher an der Luft sich dunkler färbte und aus der alkoholischen Lösung als rother, zur Untersuchung nicht geeigneter Lack zurückblieb. Etwas anders gestaltet sich die Reaction, wenn statt der Acetylverbindung das Chloralcyanhydrat selbst zur Verwendung kommt.

Anilin wirkt in der Kälte nicht auf Chloralcyanhydrat ein, erst beim Erwärmen tritt der Geruch nach Blausäure auf. Wird vorsichtig ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt (bei zu starkem Erhitzen wird die Reaction so heftig, dass Verkohlung eintritt), so erstarrt das Produkt nach dem Erkalten zu einer halbkrystallinischen, schmierigen Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Weingeist nur geringe Mengen des bei 118° schmelzenden Dichloracetanilids zu gewinnen sind, während der grösste Theil nicht krystallisirt erhalten werden kann.

Dagegen wirkt essigsaures Anilin schon in der Kälte auf Chloralcyanhydrat unter Blausäureentwickelung ein. Erwärmt man zur Vollendung der Reaction einige Minuten auf dem Wasserbade und giesst die Masse in kaltes Wasser, so erhält man ein krystallinisch erstarrendes Produkt, aus welchem der Hauptmenge nach ein aus Aether-Alkohol in kleinen Prismen krystallisirender Körper gewonnen werden kann, der durch seinen Schmelzpunkt, seine leichte Zersetzbarkeit beim Kochen mit Wasser und Alkohol, und seine Löslichkeit in Salzsäure als identisch mit dem von Wallach zuerst dargestellten Trichloräthylidendiphenyldiamin

$$CCl_3 - CH \begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ NH\,C_6H_5 \end{cases}$$

leicht zu erkennen ist. (S. Berichte V. 251).

Neben diesem erhält man auch hier in geringerer Menge das bei 118° schmelzende Dichloracetanilid. Es scheint demnach, als ob wenigstens zur Gewinnung einer reicheren Ausbeute das Hydroxyl des Chloralcyanhydrats für den ersten Augenblick durch die Acetylgruppe geschützt sein muss.

Um über die eben beschriebenen Reactionen mehr Klarheit zu erlangen, wurde die Einwirkung von Ammoniak auf Chloralcyanhydrat untersucht.

Löst man Chloralcyanhydrat oder Chloralacetylcyanid in Alkohol, Aether oder Benzol, und leitet unter Abkühlung Ammoniakgas in die Lösung, so scheiden sich unter starker Blausäureentwickelung grosse

Mengen Salmiak aus. Fährt man mit dem Einleiten von NH_3 so lange fort, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln nach Ammoniak riecht, so erhält man nach dem Filtriren und Verdunstenlassen des Filtrats lange Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_2H_3Cl_2NO$ besitzen und sich als identisch mit dem von Geuther zuerst dargestellten Dichloracetamid erwiesen.

0.3840 Gr. Subst. gaben 0.2637 Gr. CO_2 und 0.0903 Gr. H_2O.
0.2805 - - - 0.6166 - AgCl - 0.0132 - Ag.
0.2690 - - lieferten bei 11° C. und 758.4 Mm. Druck 25.8 Cc. N

	Versuch.	Theorie.
C	18.73 pCt.	18.75 pCt.
H	2.61 -	2.34 -
Cl	55.81 -	55.47 -
N	11.40 -	10.94 -

Das Dichloracetamid schmilzt bei 98° (Geuther giebt 96° an) und siedet bei ca. 230° (nach Geuther 233°). Leichter noch erhält man das Dichloracetamid, wenn man entweder Chloralacetylcyanid so lange mit wässerigem NH_3 versetzt, bis sich Alles gelöst hat, oder wenn man zu einer Auflösung von Chloralcyanhydrat in wenig Wasser so lange wässeriges Ammoniak hinzufügt, bis keine Erwärmung mehr stattfindet und die Flüssigkeit nach dem Durchschütteln nach Ammoniak riecht. Hat man zu grosse Wassermengen vermieden, so scheidet sich das Dichloracetamid sofort krystallinisch aus. Die Ausbeute kommt der von der Theorie verlangten sehr nahe.

Dagegen hat es uns in keiner Weise gelingen wollen, unter den Reactionsproducten Monochloracetamid nachzuweisen.

Einwirkung von essigsaurem Ammonium. Verschieden vom Ammoniak und namentlich verschieden vom essigsauren Anilin wirkt das essigsaure Ammonium auf Chloralacetylcyanid. Löst man das Acetylcyanid in wenig Alkohol und fügt essigsaures Ammonium hinzu, so scheidet sich unter starker Blausäureentwickelung Salmiak in grosser Menge aus. Wird nach Beendigung der Reaction die Flüssigkeit in ein Wasser enthaltendes Gefäss hineinfiltrirt, so scheidet sie sich zum grossen Theil als ein schweres Oel am Boden des Gefässes ab. Dieses Oel besteht der Hauptmenge nach aus dem bei 156° siedenden Dichloressigäther, zum kleineren Theil aus Dichloracetamid. Der Dichloressigäther wurde sowohl durch seine Eigenschaften, wie durch die Analyse als solcher bestätigt.

1) 0.2070 Gr. Sbst. gaben 0.2331 Gr. CO_2 und 0.0730 Gr. H_2O,
2) 0.2860 - - - 0.5030 - AgCl - 0.0210 - Ag.

	Versuch.	Theorie.
C	30.71 pCt.	30.58 pCt.
H	3.92 -	3.82 -
Cl	45.95 -	45.22 -

Es verhindert demnach die Gegenwart der Essigsäure zum grossen Theil die Bildung des Amids, während beim Anilin die Gegenwart der Essigsäure die Entstehung des Monochloracetanilids bewirkt.

Wird hingegen Chloralacetylcyanid mit essigsaurem Ammonium ohne Zusatz von Alkohol zusammengebracht, so findet ebenfalls unter Erwärmung und Blausäureentwickelung Salmiakausscheidung statt, beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser entsteht jedoch eine klare Lösung, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass in diesem Falle Dichloressigsäure sich bildet. Die Versuche sind nach dieser Richtung hin noch nicht abgeschlossen [1]).

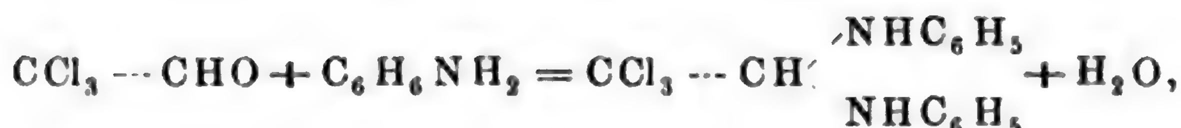
Die eben besprochenen Reactionen werden leicht verständlich, wenn man die von Hrn. Wallach zuerst aufgefundene Entstehung von Dichloressigäther aus Chloral und Cyankalium (Ber. VI, 369 und Ann. Chem. 173, 288) sich vergegenwärtigt. Doch dürften die eigenthümlichen und verwickelten Verhältnisse, welche bei dieser Reaction statthaben, durch die theoretischen Auseinandersetzungen, welche Hr. Wallach an den angeführten Orten giebt, kaum aufgehellt sein. Namentlich ist die Entstehung von Monochlorcrotonsäureäther aus Butylchloral und Cyankalium, ebenso wie die des Monochloracetanilids aus Chloralcyanid und Anilin dadurch nicht zu erklären.

Der Eine von uns ist damit beschäftigt, neues Material zur Aufhellung dieser Reaction, namentlich durch das Studium der Einwirkung von NH_3 auf die verschiedenen Derivate des Chlorals und der gechlorten Acetylverbindungen herbeizuschaffen. So viel bis jetzt beobachtet worden ist, scheint die Gegenwart der Cyangruppe zur Umsetzung des Chlorals in ein Essigsäurederivat mit weniger als drei Cl nicht nothwendig zu sein.

Bekanntlich wirken die aromatischen Aminbasen auf Chloral, ebenso wie auf Aldehyde im Allgemeinen; unter Wasseraustritt entstehen Verbindungen, in denen das Sauerstoffatom des Chlorals durch zwei Aminreste ausgetauscht sind, z. B.

---

[1]) Zu Anfang unserer Untersuchung haben wir auch, um das Chlor des Chlorals durch den Phenolrest auszutauschen, Phenolnatrium auf Chloralacetylcyanid einwirken lassen. Das Cyanid wurde in Alkohol gelöst und so lange eine alkoholische Lösung von Phenolnatrium hinzugefügt, als Erwärmung stattfand. Auch hier traten dieselben Erscheinungen auf, reichliche Blausäureentwickelung und Abscheidung von Chlornatrium. Die durch die Reaction schmutzig braun gewordene Flüssigkeit wurde in Wasser hinein filtrirt, das sich am Boden abscheidende Oel zuerst mit Wasserdämpfen, dann für sich destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen 155—160° überging. Schon durch den Geruch liess es sich leicht als Dichloressigäther erkennen. Das noch mit Phenol verunreinigte Product enthielt 40.7 pCt. Cl, während der Dichloressigäther 45.2 pCt. Cl verlangt. Ohne Zusatz von Alkohol wirkt Phenolnatrium ebenfalls lebhaft auf das Acetylcyanid ein, allein die schmutzig braunen, nicht destillirbaren Producte sind wenig einladend zu eingehender Untersuchung. Es gelangt also, wie man sieht, lediglich das Natrium hier zur Wirkung.



$$CCl_3-CHO + C_6H_5NH_2 = CCl_3-CH\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + H_2O,$$

(vergl. Wallach, Ber. IV, 669 und Ann. Chem. 173, 274), dagegen ist die Wirkung von Salzen der aromatischen Amine nicht aufgeklärt worden. Hr. Wallach, welcher auch diese Versuche (s. a. a. O.) angestellt hat, hat keine constanten Verbindungen erhalten können.

Wir haben mit besserem Erfolge direct die Wirkung von Ammoniaksalzen auf Chloral studiren können. Um zu entscheiden, ob die Gegenwart von Blausäure nothwendig ist zur Entstehung von Dichloressigsäurederivaten, haben wir essigsaures Ammonium auf Chloralhydrat einwirken lassen. Freies Ammoniak bildet, wie bekannt, bei Ausschluss von Wasser Chloralammoniak, bei Gegenwart von Wasser zerlegt es das Chloral in Chloroform und Formamid. Wird hingegen Chloralhydrat mit essigsaurem Ammonium (aus Eisessig und kohlensaurem Ammonium dargestellt) bis zum Kochen erhitzt, so findet keine Salmiakausscheidung statt, beim Eingiessen in kaltes Wasser erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystalliren folgende Zahlen gab:

1) 0.2894 Gr. Substanz gaben 0.1776 Gr. CO_2 und 0.0480 Gr. H_2O,
2) 0.2417 - - - 0.7122 - AgCl,
3) 0.2500 - - - bei 17° C. und 758 M. Druck 21 Cc. N.

Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel $C_2H_2Cl_3N$ berechnen:

	Versuch.	Theorie.
C	16.7 pCt.	16.4 pCt.
H	1.8 -	1.4 -
Cl	72.9 -	72.7 -
N	9.7 -	9.6 -

Die Verbindung ist wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton und in Petroleumäther. Beim Kochen mit Alkalien, in denen sie unlöslich ist, entwickelt sie den Geruch nach Aminbasen. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt sie bei vorsichtigem Erhitzen (um den Schmelzpunkt zu bestimmen). Schon einige Grade über 80° C. erweicht sie und sickert bei weiterem Erwärmen allmählich zusammen, ohne jedoch selbst bei 150° zu einer klaren Flüssigkeit zu schmelzen.

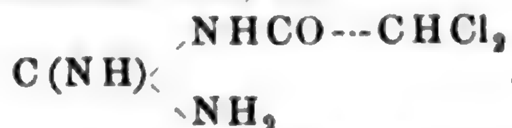
Höchst wahrscheinlich ist diese Verbindung CCl_3-CHNH, d. h. das dreifach gechlorte Aethylidenimid und beansprucht als solches ein etwas grösseres Interesse, da bekanntlich es bisher hat nicht gelingen wollen, irgend ein Imid von der Zusammensetzung X—CHNH künstlich darzustellen. Es soll daher diese Verbindung einer genaueren Untersuchung unterworfen werden.

Schliesslich sei einer gleichfalls noch nicht zum Abschluss gelangten Untersuchung der Wirkung von **Harnstoff auf Chloralcyanhydrat** gedacht, welche ebenfalls zu interessanteren Resultaten zu führen verspricht. Erhitzt man nämlich eine Mischung von ca. 10 Gr. Harnstoff mit ca. 12 Gr. Chloralcyanhydrat etwa 1 Stunde lang auf 105°, so schmilzt die Mischung zunächst, alsdann entwickelt sich Blausäure und es scheidet sich ein weisser Niederschlag in kleinen feinen Nadeln aus, der sich durch seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und durch seine grosse Beständigkeit auszeichnet. Wir haben diesen Körper nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen direct analysirt, haben ihn ausserdem in einem Gemisch von Eisessig und conc. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt und ihn mit Wasser und heissem Alkohol ausgewaschen. Dabei scheint er jedoch eine partielle Zersetzung zu erleiden, wenigstens vermindert sich der Kohlenstoffgehalt und es hinterlässt der Alkohol nach dem Verdunsten einen weissen, in Nadeln krystallisirenden Rückstand. Die Analyse der ursprünglichen Substanz ergab Zahlen, welche ziemlich auf die Formel $C_3 H_5 Cl_2 N_3 O$ passen:

1) 0.2247 Gr. Sbst. gaben 0.1710 Gr. CO_2 und 0.0666 Gr. H_2O.
2) 0.2220 - - - 0.1684 - CO_2 - 0.0655 - H_2O.
3) 0.2534 - - - 0.4098 - AgCl - 0.0160 - Ag.
4) 0.2072 - - - bei 13° C. und 759.4 Mm. Druck 42.5 Cc. N.

	Theorie.		Versuch.
C	20.76 pCt.	20.69 pCt,	21.18 pCt.
H	3.29 -	3.23 -	2.94 -
Cl	42.06 -	— -	41.76 -
N	24.2 -	— -	24.7 -

Nach dem Lösen in H_2SO_4 und Fällen mit Wasser wurden dagegen 20.0 pCt. und 19.99 pCt. C, 3.26 und 3.39 pCt. H erhalten. Sollte die obige Zusammensetzung sich bestätigen, und es ist kaum ein Zweifel daran zu hegen, so würde der Körper als **Dichloracetylguanidin** aufzufassen sein, als



Wir sind mit der Untersuchung dieses Körpers noch beschäftigt und hoffen später entweder die Bestätigung unserer heutigen Auffassung, welche einen directen Uebergang von Harnstoff in Guanidin zeigen würde, oder die Widerlegung derselben geben zu können.

Berlin, Laborat. der kgl. Thierarzneischule.

278. Victor Meyer: Bemerkung.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Aus Anlass der Abhandlungen: „Ueber eine Modification der Dampfdichtebestimmung" von Goldschmiedt und Ciamician [1]), und „Zur Geschichte der Dampfdichtebestimmung" von A. W. Hofmann [2]) sei mir gestattet zu bemerken, dass in meiner Abhandlung „Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper" [3]) gelegentlich der Beschreibung des Princips meiner Methode (Ermittelung des Dampfvolumens aus dem Gewichte der verdrängten Wood'schen Legirung) sowohl die vor 16 Jahren veröffentlichte Arbeit A. W. Hofmann's, als auch die bezüglichen Versuche von Wertheim und von Watts citirt worden sind. Auf S. 1217 in meiner Abhandlung findet sich nämlich folgender Passus:

„Ueber Untersuchungen ähnlicher Richtung für niedere Temperaturen unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit vergl. man: A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Suppl. I, S. 10, Wertheim, Liebigs Ann. CXXIII, S. 173, CXXVII, S. 81, CXXX S. 269 und Watts, J. B. 1867, S. 31."

Zürich, d. 30. Mai. 1877.

279. R. Frühling u. Julius Schulz: Neue Darstellung von Betaïn.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Die bei Verarbeitung der Melasse nach dem Scheibler-Seiferth-schen Elutions-Verfahren resultirende sog. Lauge ist ein vorzügliches Material für die Untersuchung der in der Melasse enthaltenen organischen Stoffe, indem der solche Untersuchungen so sehr erschwerende Zucker in seiner Hauptmenge beseitigt ist, ohne dass durch die vorangegangenen Operationen der grösste Theil der organischen Verbindungen irgend welche eingreifende Veränderungen erfahren hat. Wenn wir nicht irren, so hat Scheibler bereits bei irgend einer früheren Gelegenheit hierauf aufmerksam gemacht.

Da die Zusammensetzung der Elutions-Lauge durch die verschiedenen Veröffentlichungen als bekannt vorausgesetzt werden kann, so heben wir nur die nachstehenden, als für den obengenannten Zweck hauptsächlich in Betracht kommenden Zahlen hervor. Die von uns zu verschiedenen Untersuchungen benutzte Lauge enthielt in 13,0 pCt. Trocken-Substanz:

[1]) Diese Berichte X, 641.
[2]) Ibidem X, 962.
[3]) Ibidem IX, 1217.

1.5 pCt. Zucker,
6.0 - organische Stoffe (mit 0.48 pCt. Stickstoff),
2.1 - Kali an organische Säuren gebunden;
und war uns eine grössere Quantität durch Hrn. Bodenbender direct aus Wasserleben gesandt worden.

Zur Trennung der organischen Stoffe — hauptsäch organische an Kali gebundene Säuren — von den mineralischen Substanzen (Kali, Natron, Kalk etc.) wandten wir ein Verfahren an, welches von Liebig, Gmelin und Zeise[1]) zur Darstellung verschiedener Säuren angegeben ist, und diese in so unveränderter Form erhalten lässt, wie es in gleicher Weise bei dem sonst üblichen Verfahren: „Abscheidung der Säuren aus Bleisalzen vermittelst Schwefelwasserstoff" nicht oder doch nur sehr schwierig sein dürfte.

Es wurde zunächst die Lauge, welche eine sehr stark alkalische Reaction besitzt, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und sodann durch Eindampfen bis zur dicken Syrupconsistenz concentrirt. Indem man auf diese Weise gleichzeitig das sonst unvermeidliche Ueberschäumen verhindert, gelingt es, unter reichlicher Ausscheidung von schwefelsaurem Kali, den grössten Theil des Wassers zu entfernen.

Nach der oben erwähnten Vorschrift von Liebig, Gmelin und Zeise wurde diese eingedickte Lauge mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure behandelt, wodurch sofort alles vorhandene Kali und sämmtlicher Kalk in Form schwefelsaurer Verbindungen, welche im Alkohol unlöslich sind, ausgeschieden wird, während die in Freiheit gesetzten organischen Säuren nebst dem vorhandenen Betaïn (und verschiedenen anderen organischen und Farbstoffen) zum grössten Theil in alkoholische Lösung gehen.

Es ist nothwendig, die Menge der Schwefelsäure vermittelst vorhergegangener analytischer Bestimmung genau zu bemessen, da ein geringer Ueberschuss derselben mit in die Lösung übergeht und beim weiteren Verdampfen derselben zersetzend auf die organischen Stoffe einwirkt.

Unterwirft man, um eine weitere, von uns gemachte Beobachtung hier nur vorläufig zu erwähnen, diese alkoholische Lösung der Destillation, so besitzt der übergehende Alkohol eine deutlich saure Reaction, welche hauptsächlich durch Ameisensäure bedingt ist.

Um die alkoholische Lösung von den letzten Antheilen Wasser und dem durch Anwesenheit desselben noch in Lösung gehaltenen Zucker etc. zu befreien, wurde dieselbe im Wasserbade thunlichst eingedampft, und durch abermalige Behandlung mit absolutem Alkohol eine braun gefärbte, stark sauer reagirende Flüssigkeit erhalten, welche,

[1]) Poggendorff's Annalen 1822—1825.

frei von Zucker und mineralischen Stoffen, zu einer einfachen Gewinnung von Betaïn in ausgezeichneter Weise geeignet ist.

Die Darstellung des Betaïns nach Scheibler's Angabe[1]) geschieht auf die Weise, dass man nach der Fällung der Melasse mittelst Bleiessig aus dem Filtrate das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelsäure entfernt, und dann das Betaïn durch phosphorwolframsaures Natron abscheidet.

Liebreich[2]) versetzt die mit Salsäure angesäuerte Melasse direct mit Goldchlorid und zerlegt den entstandenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff; aus dem Filtrate kann dann das Betaïn gewonnen werden.

Die Abscheidung des Betaïns aus der nach obenstehenden Verfahren erhaltenen alkoholischen Lösung beruht, nach unserer Methode, auf der bemerkenswerthen Eigenschaft des salzsauren Betaïns, in salzsäurehaltiger alkoholischer Flüssigkeit schwer löslich zu sein. Leitet man nämlich trocknes Salzsäuregas in die alkoholische Lösung, so wird dasselbe unter bedeutender Erwärmung und starkem Bräunen der Flüssigkeit lebhaft absorbirt, während sich nach kurzer Zeit die Wandungen des Gefässes mit feinen, wohlausgebildeten Krystallen bedecken, deren Menge nach Beendigung der Einwirkung des Salzsäuregases und namentlich nach der Abkühlung der Flüssigkeit sich wesentlich vermehrt. Es ist nicht nothwendig, die Einwirkung der Salzsäure lange andauern zu lassen, die Ausscheidung der erwähnten Krystalle scheint vielmehr durch Einleiten bis zur vollständigen Sättigung wieder beeinträchtigt zu werden.

Die durch Umkrystallisiren, sowohl aus heissem Alkohol wie Wasser leicht in reinster Form zu erhaltenden farblosen, glänzenden Krystalle bestehen nach den von uns ausgeführten Analysen aus der salzsauren Verbindung des Betaïns ($C_5H_{11}NO_2$, HCl) und besitzen die von Scheibler und Liebreich[2]) angegebenen Krystallformen.

Das Salz zeigt stark saure Reaction und ist, entgegen der sehr hygroskopischen Eigenschaft des reinen Betaïns, luftbeständig.

Die Darstellung des reinen Betaïns aus dieser Verbindung gelingt leicht durch Eintragen frisch gefällten Silberoxyds in die wässrige Lösung des Salzes bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Nach dem Verdunsten der vom Chlorsilber abfiltrirten, neutral reagirenden Flüssigkeit, Aufnahme des Rückstandes mit absolutem Alkohol und abermaligem Abdunsten, erhält man das Betaïn in wohlausgebildeten, an der Luft sehr zerfliesslichen Krystallen.

---

[1]) Zeitschrift für Zuckerindustrie 1870, S. 20.
[2]) Diese Berichte, III, 155 und 161.

Mit weiteren Versuchen beschäftigt, die neben Betaïn in die alkoholische Lösung übergegangenen Säuren zu isoliren, behalten wir uns fernere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor.

Braunschweig, im März 1877.

---

280. G. Lunge: Zur Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Bei Gelegenheit der Vorarbeiten zu einem Studium der Einwirkung von schwefliger Säure auf „Nitrose" (die im Gay-Lussac'schen Salpetergas-Aufhalter der Schwefelsäurefabriken erhaltene Auflösung von Nitrosulfonsäure $SO_2(OH)(NO_2)$ in Schwefelsäure) stiess ich auf eine Anzahl von Widersprüchen in den früher über diesen Gegenständen gemachten Angaben, welche mir wenigstens theilweise auf der Anwendung mangelhafter analytischer Methoden zu beruhen schienen. Ich musste daher die hier in Frage kommenden Bestimmungsmethoden einer genauen Prüfung unterziehen, deren Einzelnheiten ich an anderem Orte ausführlich mittheilen werde, während ich mir hier nur erlaube, die von mir gefundenen Resultate anzugeben.

I. Bestimmung der Salpetersäure.

Ich fand in 9 Versuchen, dass die Bestimmung der Salpetersäure durch Oxydation einer bekannten Menge von Eisen und Rücktitrirung des unoxydirten Eisens mit Chamäleon genaue Resultate giebt, selbst wenn man in einfacherer Weise als Fresenius verfährt, nämlich mit gemessenen Mengen von einer gegen das Chamäleon abgestimmten, sauren Lösung von Eisenvitriol, und in einem Kolben mit Kautschukventil, aber ohne Kohlensäurestrom, arbeitet. Jedoch dauert der Versuch höchst unbequem lange, wenn nicht ein sehr grosser Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist; mindestens 20 Gewichtsprocente SO_4H_2 auf 100 Theile der Gesammt-Flüssigkeit. Dagegen fand ich bei 6 Versuchen mit der, ganz genau nach der Vorschrift in den Annalen der Chemie und Pharmacie 125, 293, ausgeführten Siewert-schen Methode (Reduction in alkalischer Lösung durch Zink und Eisen) stets viel zu niedrige Resultate, nämlich 16—26 pCt. zu wenig, obwohl ich 2½ bis 4 Stunden auf jeden Versuch verwendete, in einigen Fällen auch vorher noch längere Zeit in der Kälte stehen liess. Ein Verlust an Ammoniak durch unvollständige Austreibung oder Condensation fand nie statt; auf der anderen Seite war aber gegen ein Ueberspritzen von fixem Alkali in vollständigster Weise Vorsorge getroffen, und mag grade die nicht völlige Beobachtung dieses Umstandes in manchen Fällen Anderen höhere Resultate als mir gegeben haben. Auch die Modification von Hager (Zeitschr. anal. Chemie X, 334) und die

ursprüngliche Methode von F. Schulze (Dingler's Journ. 162, 287) gaben kein besseres Ergebniss. Mit meinen Resultaten sind Beobachtungen von Finkener, Hager, Wolf u. A. in Uebereinstimmung und wenn auch wieder andere Chemiker mit der Siewert'schen Methode genaue Resultate erhalten haben, so muss man doch constatiren, dass die Methode, auch bei scrupulöser Einhaltung der dafür publicirten Vorschriften, nicht immer richtige Resultate giebt, und sich daher vor allem nicht dazu eignet zur Controle anderer Methoden benutzt zu werden, wie dies mehrfach geschehen ist. Die Eisenvitriol-Methode (verbessertes Pelouze'sches Verfahren) ist daher grade in streitigen Fällen unbedingt vorzuziehen.

II. Bestimmung der salpetrigen Säure.

Hier sind die Differenzen in den Angaben verschiedener Chemiker für verschiedene Untersuchungsmethoden noch grösser; vermuthlich weil man viel seltener die Methoden mit einem Ausgangsmateriale von absolut sicherer Zusammensetzung controlirt hatte. Als solches diente mir salpetrigsaures Silber, zweimal umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet; seine völlige Reinheit wurde durch Glühen und Wägen des Silbers erwiesen (0.4780 nach dem Glühen = 0.3357, ber. 0.3352; 0.5057 geglüht = 0.3532, ber. 0.3546). Damit wurde eine künstliche „Nitrose“ gemacht, indem je 5 Gr. des Salzes in 500 Cc. reiner, concentrirtester, absolut von Stickstoffverbindungen freier Schwefelsäure von 1.842 Volumgewicht aufgelöst wurden, mit der Vorsicht, dass das Salz erst auf dem Boden des Gefässes in Berührung mit der Schwefelsäure kam, also die frei werdende N_2O_3 eine hohe Säureschicht passiren musste; dabei wurde sie so gut wie ganz absorbirt und nur eine oder zwei Blasen verloren. Die Flüssigkeit war vollständig klar, indem das Silbersulfat sich vermuthlich zu einem sauren Salze löste, und zeigte ein Volumgewicht von 1.851. Für die Bestimmung der N_2O_3 in dieser „Silbernitrose“ zeigte sich von den untersuchten Methoden allein zuverlässig die Anwendung des von Feldhaus zuerst empfohlenen Kaliumpermanganats, aber nicht dann, wenn man dasselbe in die Nitrose einlaufen liess, sondern nur, wenn man umgekehrt operirte und die Nitrose in verdünntes Chamäleon laufen lässt. Im ersteren Falle tritt bei der Verdünnung der Nitrose Verlust durch Entweichen von NO ein; die Angabe von C. A. Winkler (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensations-Apparaten S. 26), dass man keinen Verlust erleide, wenn man die Nitrose mit dem vierfachen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure mische, in viel Wasser giesse und dann mit Chamäleon austitrire, fand sich nicht bestätigt. (Je 20 Nitrose verbrauchten 4.5 — 4.5 — 4.4 — 4.1 — 4.1 — 4.0 — 4.4 Cc. Chamäleon, statt 5.2, wobei die

Verdünnungen, Temperaturen u. s. w. verschieden gewählt werden.) Wenn dagegen die Nitrose aus einer Bürette zu dem Chamäleon gesetzt wird, so wird durch den Ueberschuss des letzteren die aus jedem Tropfen der Nitrose frei werdende N_2O_3 sofort oxydirt, ehe sie in NO und N_2O_5 zerfallen kann. Bei grosser Verdünnung des Chamäleons findet diese Oxydation in der Kälte nicht augenblicklich, sondern erst nach 1 — 2 Minuten statt und muss man daher bei dem Zusatze zuletzt vorsichtig sein und immer etwas zuwarten; dagegen bei mässiger Wärme (30—40°) geschieht die Entfärbung augenblicklich; bei über 50°, manchmal noch darunter wird die Flüssigkeit trüb (von MnO_2?) und ist dann nur mit Schwierigkeit genau auszutitriren. Je verdünnter das Chamäleon ist, desto höher darf man erwärmen, ehe man die Nitrose zusetzt, ohne obiges befürchten zu müssen. Bei Anwendung der „Silbernitrose", welche mit concentrirter Schwefelsäure bereitet war, erwärmte sich die Flüssigkeit natürlich von selbst beim Zusatz der Nitrose, und zwar zu stark, nämlich über 80°, wenn man das Chamäleon (welches als Halbnormal-Lösung, anzeigend 0.004 O = 0095 N_2O_3 per Cc. angewendet wurde) zu wenig verdünnt; erst bei Verdünnung mit dem zehnfachen Volum Wasser, oder beliebig mehr, wurden ganz constante Resultate erhalten. Auf 5 Cc. der Halbnormal-Chamäleonlösung wurden so verbraucht: 20.2—20.15—20.1 — 20.1 — 20.1 – 20.1 — 20.1 Chamäleon; 20.1 zeigt $\frac{0.0475}{20.1}$, also 0.236 N_2O_3 auf 100 Cc. Nitrose, während die angewendeten 1.0000 Gr. $AgNO_2$ allerdings hätten 0.246 geben sollen; es ist aber schon oben bemerkt worden, dass es nie gelang, das $AgNO_2$ ohne Verlust von einer oder zwei Gasblasen aufzulösen, woraus sich die ganz constant gefundene Zahl 0.236 erklären mag. Bei geringerer Verdünnung des Chamäleons stieg das Resultat höher, d. h. es wurde weniger Nitrose verbraucht (18.6—18.7—19.7—19.7), aber trotz des anscheinend besseren Ergebnisses halte ich dasselbe für unrichtig, weil die Temperatur dabei auf 83—87° stieg, weil die Resultate nicht constant waren, sondern mit abnehmender Verdünnung stiegen, und weil grade das theoretische Resultat, welchem ein Verbrauch von 19.2 Nitrose entsprochen haben würde, wegen des erwähnten, geringen Verlustes an N_2O_3 beim Auflösen des $AgNO_3$ in der Schwefelsäure nicht erwartet werden konnte.

Bei Anwendung gewöhnlicher Fabriknitrose von 60—62° (1.7 bis 1.75 Volumgewicht) tritt keine solche Erhitzung beim Zusatz zu der Chamaeleonlösung ein, wie im Falle meiner „Silbernitrose", und kann man hier mit weniger Verdünnung arbeiten, muss sogar bei stärkerer Verdünnung die Flüssigkeit vorher auf 30 bis 40° erwärmen, wenn man eine prompte Reaction eintreten sehen will. In diesem Falle kann man bei einiger Vorsicht fast ebenso genaue Resultate erhalten,

wenn man das Chamaeleon aus der Burette zu der Nitrose setzt; jedoch nur dann, wenn man in folgender Weise arbeitet. Man bringt die Nitrose auf den Boden eines kleinen trockenen Becherglases und lässt etwa $\frac{3}{4}$ des nöthigen Chamaeleons (dessen Menge, wenn man sie nicht schon vorher ungefähr weiss, man durch einen Vorversuch ermittelt) so darauf fliessen, dass die Flüssigkeiten sich nicht vermischen, dass also eine ganz allmälige Oxydation und gleichzeitige Verdünnung der Nitrose stattfindet; nach zwei Minuten schwenkt man vorsichtig um, so dass die Flüssigkeiten sich allmälig mischen, wobei natürlich das Chamaeleon ganz entfärbt wird und titrirt dann schnell mit mehr Chamaeleon aus der Bürette bis zur Rothfärbung aus. Bei einiger Uebung erhält man damit für den Fabrikgebrauch vollkommen hinreichende Resultate; für genaues Arbeiten muss man jedoch das unbequemere, aber weit sicherere, Verfahren einschlagen, die Nitrose aus der Bürette in die Chamäleonlösung zu giessen.

Es wurde auch die Titrirung mit Kaliumbichromat versucht, über welche, nach der von Gerstenhöfer eingeführten Modification des schon längst von ihm angewandten Verfahrens, ich durch die Güte des Hrn. P. Seybel in Liesing bei Wien genaue Einzelnheiten empfing. Auch hier lässt man die Nitrose aus einer Bürette in eine Lösung von Kaliumbichromat einlaufen und zwar so lange, bis die bald auftretende gelbgrüne Farbe in blaugrün übergegangen ist. Die Durchschnitts-Resultate damit weichen von denen der Chamäleon-Methode nicht sehr ab; aber man bleibt immer über den Farbenwechsel auf ca. 0.2 Cc. in Unsicherheit, was bei starken Nitrosen schon ziemlich viel ausmacht, während man bei dem Chamäleon bis auf einen Tropfen genau arbeiten kann, da es sich um den Unterschied zwischen rosa und farblos handelt. Keinenfalls kann deshalb die Bichromatmethode ebenso sehr als die Chamälonmethode empfohlen werden.

Ein Versuch mit der Siewert'schen Methode ergab auch für Silbernitrit ein ungünstiges Resultat (10.3 NH_3 statt berechneten 13.0), an sich ist aber diese Methode schon darum für die Analyse der Nitrose nicht zu empfehlen, weil sie eine vorgängige Neutralisation derselben durch Alkalien erfordert, wobei ein Verlust an NO sehr schwer zu vermeiden ist. So viel steht doch fest, dass man auch in diesem Falle die Siewert'sche Methode, deren Genauigkeit selbst im Princip so bestritten ist, nicht zur Controle anderer Methoden verwenden darf.

In England wendet man zu diesem Zwecke öfters den Harnstoff an. P. Hart (Muspratt's Chemistry vol. II, 1040) hat vorgeschlagen, salpetersauren Harnstoff in kochendem Wassor aufzulösen und Nitrose zuzusetzen, bis die Bläuung eines Tropfens Jodkalium-Stärkelösung einen Ueberschuss davon anzeigt. Die Methode ist völlig unbrauchbar; statt 32.5 Cc. meiner Silbernitrose wurden für 1.230 salpetersauren

Harnstoff nur 18.0 oder 17.5 Cc. verbraucht, bis die Klärung, wie oben, sofort eintrat; schon lange vor diesem Punkte trat sie aber nach einigen Secunden ein, so dass eine scharfe Grenze gar nicht zu constatiren war. Anscheinend ist dieses Verfahren einer Urprüfung nie unterworfen worden, sondern nur aus dem Millon'schen Verfahren zur Harnstoffbestimmung durch Umkehrung entstanden. Bedeutend bessere, aber auch viel zu wenig constante, Resultate wurden durch die von Crowder vorgeschlagene Modification (Chemical News XXIV, 238) erhalten, wobei man in einem Geissler'schen Kohlensäurebestimmungs-Apparat arbeitet und den zersetzten Harnstoff durch den Gewichtsverlust von CO_2 und 4N berechnet. Hier mag der Umstand, dass ein grosser Ueberschuss von Harnstoff angewendet wird, zu dem besseren, aber noch lange nicht genügenden Resultate beitragen, während die glatte Umsetzung eines Moleküles Harnstoff mit der genau erforderlichen Menge salpetriger Säure, wie Hart sie voraussetzt, nach den Untersuchungen von Claus (diese Berichte IV, 140) nicht zu erwarten steht.

III. Bestimmung von salpetriger und Salpeter-Säure neben einander.

Diese gelingt in völlig genügender Weise, wenn man erst die salpetrige Säure durch Chamäleon oxydirt, dann ein gemessenes Volum Eisenlösung von bekanntem Titre zusetzt und wie bei der Bestimmung der Salpetersäure für sich verfährt; von der beim Rücktitriren mit Chamäleon angezeigten, der sämmtlichen jetzt vorhandenen Menge von Salpetersäure entsprechenden Zahl von Cc. des Chamäleons muss man 1½ mal die Menge des zuerst für Oxydation der N_2O_3 verbrauchten Chamäleons abziehen, und erhält dann durch die Differenz diejenige Menge, welche der ursprünglich vorhanden gewesenen Salpetersäure entspricht. Die ganze Operation wird in ein und demselben Kochkolben mit Kautschukventil vorgenommen.

Zur Urprüfung diente meine „Silbernitrose,“ nachdem in ihr noch auf 100 Cc. genau 1 Gr. reiner Kalisalpeter aufgelöst worden war. In zwei Versuchen wurden von diesem angewendet 0.2010, erhalten 0.2012; angewendet 0.1950, erhalten 0.1936. Als Gegenversuch wurde auch mit reiner Silbernitrose, ohne Salpeterzusatz, gearbeitet und dabei für 10.2 Cc. durch N_2O_3 entfärbtes Chamäleon nach der Oxydation und nach Zusatz von 25 Cc. Eisenvitriollösung (= 15.65 Chamäleon) und Kochen etc. noch 0.5 Chamäleon zurückverbraucht. Den 10.2 entsprechen 15.3 bei der zweiten Titrirung; es hätten also nicht 0.5, sondern nur 0.35 Chamäleon zurückverbraucht werden sollen, da aber die mehrgefundenen 0.15 Chamäleon auf die Rosafärbung des ziemlich grossen Flüssigkeitsvolums gerechnet werden können, so ist das Resultat als völlig hinreichend genau anzusehen.

IV. Analyse einer Fabrik-Nitrose.

Dieselbe stammte aus der Sodafabrik von Gebr. Schnorf zu Uetikon am Zürichsee, zeigte ein Volumgewicht und 1.691 bei 15° C. und war so gut wie völlig gesättigt, wie aus dem Geruche, anfänglichem Schäumen etc. zu ersehen war. Als Durchschnitt von 11 Versuchen wurde 4.6 Cc. davon nöthig befunden um 20 Cc. Chamäleon zu entfärben; bei 40° wurde (in 6 Versuchen) nur genau diese Zahl (4.6 Cc.) gebraucht. Dies entspricht einem Gehalte von 4.13 Gr. N_2O_3 auf 100 Cc. der Nitrose. Trotz dieser ganz bedeutenden Stärke wurde in zwei sehr genauen Versuchen gar keine Salpetersäure neben der salpetrigen Säure aufgefunden (Mehrverbrauch gegen das für die N_2O_3 berechnete Chamäleon nur 0.1 und 0.05 Cc. Chamäleon, welche zur Färbung der Flüssigkeit nöthig sind). Dieses Resultat ist freilich nicht sehr auffallend, da eigentlich Salpetersäure in der Nitrose gar nicht vorkommen sollte, denn direct dahin gelangen kann sie nicht gut, und nach den Untersuchungen von C. A. Winkler (a. a. O. S. 14) tritt eine Wiederbildung von Salpetersäure aus Stickoxyd durch Luft-Sauerstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht ein; aber es steht in starkem Contraste mit den analytischen Resultaten von Winkler selbst, welcher in einer Nitrose 0.256 pCt. N_2O_5 fand, und noch mehr mit denen von Kolb (Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse 1872, S. 235) welcher in einer solchen 0.9 und 1.14 pCt. N_2O_5 fand. Vielleicht sind eben an diesem Widerspruche die analytischen Methoden Schuld; beide wenden zwar Chamäleon an, aber Winkler nach Verdünnung der Nitrose, was eben zu Verlusten an salpetriger Säure und Bildung von Salpetersäure führt. Um mir darüber positive Gewissheit zu verschaffen, machte ich zwei Versuche mit reiner „Silbernitrose", in welcher ich nach Verdünnung mit Wasser und Austitrirung mit Chamäleon nicht mehr, wie in den früheren, nach richtiger Methode ausgeführten, Analysen grade so viel Salpetersäure durch die Eisenvitriol-Methode zurückerhalten konnte, als dem anfänglich verbrauchten Chamäleon entsprach, sondern darüber hinaus noch weitere Salpetersäure fand, wie folgende Zahlen zeigen:

1) Wirklicher Gehalt der Nitrose 0.235 N_2O_3 in 100 Vol. Gefunden 0.180 N_2O_3 und 0.045 N_2O_5, also auf N_2O_3 berechnet, noch 0.027; zusammen also 0.207 N_2O_3, was 0.028 N_2O_3 in Form von NO entwichen vermuthen lässt.

2) Gefunden 0.199 N_2O_3 und 0.036 N_2O_5, entsprechend zusammen 0.220 N_2O_3; Verlust (als NO) = 0.015.

Winkler selbst hat es als zweifelhaft hingestellt, ob die von ihm gefundene Salpetersäure schon in der Nitrose vorhanden war oder sich erst beim Verdünnen derselben bildete, und ist dieser Zweifel jetzt als positiv für das Letztere entschieden zu betrachten. Kolb's Resultate verstehe ich nicht, da auch er die Nitrose in das

Chamäleon goss, wie ich es thue; aber nach dem Vorangegangenen muss man es wohl als eines sicheren Beweises bedürftig hinstellen, dass in der Nitrose Salpetersäure vorkomme.

Bei der Ausführung obiger Arbeiten hat mir Hr. Th. Reinhart in dankenswerther Weise assistirt.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

281. Adolf Baeyer: Ueber die Oxyphtalsäure.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 2. Juni.)

Die Darstellung der Oxyphtalsäure gelingt leicht durch Behandlung des Amidophtalsäureäthers mit salpetriger Säure [1]).

Der Amidophtalsäureäther lässt sich nach folgender Methode bequem in grösserem Maassstabe darstellen. Die Phtalsäure wird mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure nach Faust's Vorschrift nitrirt, die Nitrophtalsäure durch Zusatz von wenig Wasser abgeschieden und nach dem Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit wenig Wasser ohne weitere Reinigung in Alkohol gelöst und 24 Stunden in der Wärme mit Salzsäuregas behandelt. Der durch Wasserzusatz gefällte Aether wird zur Entfernung des sauren Aethers mit Sodalauge gewaschen. Der so erhaltene neutrale Nitrophtalsäureäther wird in Mengen von 20 Gr. in 100 Gr. absoluten Alkohol gelöst, mit 200 Gr. conc. Salzsäure versetzt und zu dieser Flüssigkeit Zinkstaub in kleinen Portionen (höchstens eine Messerspitze) unter Umschütteln und Abkühlen hinzugefügt, bis keine öligen Tropfen wahrzunehmen sind und deutliche Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach dem Filtriren der mit Wasser verdünnten Lösung wird mit Soda nahezu neutralisirt und darauf essigsaures Natron zugesetzt, wobei sich der Amidophtalsäureäther in öligen, bald krystallinisch erstarrenden Oeltropfen abscheidet. Die Operation nimmt 1½ bis 2 Stunden in Anspruch, man kann aber mehrere Portionen zu gleicher Zeit in Arbeit nehmen und erhält aus 100 Theilen Nitrophtalsäureäther circa 68 Theile aus Alkohol umkrystallisirten Amidophtalsäureäther, d. h. etwa 80 pCt. der berechneten Menge.

Zur Darstellung des Oxyphtalsäureäthers wird der aus Alkohol umkrystallisirte Amidoäther in Portionen von 10 Gr. in 400 Gr. verdünnter (1 . 5) Schwefelsäure gelöst und die trübe, etwas gelbliche Flüssigkeit durch Behandlung mit Thierkohle geklärt und entfärbt. Die grösste Schwierigkeit bei der Darstellung der Oxyphtalsäure be-

[1]) Diese Ber. X, 125.

steht in der nun folgenden Behandlung mit salpetriger Säure, weil der geringste Ueberschuss Veranlassung zur Bildung gelber Produkte giebt, welche nur schwer zu entfernen sind und die Ausbeute sehr verringern. Man muss daher salpetrigsaures Salz von genau bekanntem Gehalt anwenden und etwas weniger hinzusetzen als der Rechnung entspricht, was ohne Nachtheil geschehen kann, da unzersetzter Amidophtalsäureäther in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Zu der 10 Gr. Amidoäther enthaltenden Flüssigkeit wurde daher eine Lösung von 5 Gr. 25 pCt. N_2O_3 enthaltendem salpetrigsauren Natron in kleinen Portionen unter Umschütteln hinzugesetzt und die Masse erst bis 60°, dann nach dem Nachlassen der Stickstoffentwickelung allmälig auf 100° erwärmt. Der Oxyphtalsäureäther scheidet sich hierbei als gelbliches, leicht bewegliches Oel ab und zwar wurden aus 10 Gr. Amidoäther 7—8 Gr. Oxyäther erhalten. Der Oxyäther löst sich wie schon Hr. Königs beobachtet hat in Kalilauge und wird durch Säuren unverändert gefällt. Er krystallisirt nicht und ist auch nicht ohne Zersetzung flüchtig, weshalb eine Analyse unterblieb. Der Aether wird nun zur Abscheidung der Säure mit sehr concentrirter Kalilauge gekocht, bis Säuren keine öligen Tropfen abscheiden. Nach der Verseifung, welche etwa 3—5 Minuten in Anspruch nimmt, wird die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker und bas. essigsaurem Blei gefällt. Bei einer gut verlaufenden Operation stellt das so erhaltene oxyphtalsaure Blei einen schwach hellgelb gefärbten Niederschlag dar, welcher nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine farblose Lösung von Oxyphtalsäure liefert. Die durch Abdampfen concentrirte und mit Aether extrahirte Flüssigkeit giebt nach Verdunsten desselben eine nur schwach schmutzig gefärbte aus mikroskopischen Tafeln bestehende Krystallmasse von Oxyphtalsäure, welche durch Umwandeln in das Anhydrid, Sublimiren und Auflösen in Wasser vollständig gereinigt werden kann. Die nicht durch Sublimation gereinigte, noch schwach gefärbte Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen: Substanz: 0.1205 Gr., CO_2: 0.2343 Gr., H_2O: 0.0366 Gr. Gef. C 53.03, H 3.28 pCt. Die Formel $C_8H_6O_5$ verlangt: C 52.74, H 3.29 pCt.

Um die Säure vollkommen farblos zu erhalten, löst man das durch Sublimation gewonnene, unten näher beschriebene Anhydrid in wenig heissem Wasser auf, beim Erkalten scheidet sich dann die Oxyphtalsäure in kurzen, zu grossen Rosetten vereinigten Spiessen aus. In heissem Wasser ist sie sehr leicht, in kaltem in mässigem Grade löslich. Nach dem Auskrystallisiren aus einer heissen Lösung enthielt die Mutterlauge nach 24stündigem Stehen bei 10° C. 1 Theil Säure auf 32.4 Theile Wasser.

Die Substanz ist in Holzgeist, Alkohol und Aceton sehr leicht, in Aether ziemlich löslich, in Eisessig in der Kälte langsam beim Er-

wärmen sofort leicht löslich. Kohlenwasserstoffe und ähnliche Lösungsmittel nehmen nur Spuren auf. Benzol fällt sie aus der ätherischen Lösung krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 180°, ist aber wegen beginnender Anhydridbildung nicht genau zu beobachten.

Die reine Oxyphtalsäure löst sich farblos in Alkalien auf. Der rohen Säure hängt, wenn zu viel salpetrige Säure angewendet worden, eine Verunreinigung aufs hartnäckigste an, welche die Lösung intensiv gelb färbt und nur durch Sublimation entfernt werden kann. Dasselbe Produkt scheint sich übrigens auch bei der Behandlung der Amidophtalsäure neben Oxyphtalsäure zu bilden und die Isolirung der letzteren ausserordentlich zu erschweren. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht löslich; das Ammonsalz, welches übrigens beim Verdunsten leicht krystallisirt, giebt mit Bleiacetat einen weissen, amorphen Niederschlag. Salpetersaures Silber giebt damit einen farblosen, aus kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist. Dieses Salz ist das oxyphtalsaure Silber: $C_8 O_5 H_4 Ag_2$. Ag gef. 54.1 ber. 54.5.

Die wässerige Lösung der Oxyphtalsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rothgelb, die Färbung verschwindet nicht beim Erhitzen. Mässig concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen entsteht ein gelbes Nitroprodukt, welches sich mit gelbrother Farbe in Alkalien löst. Rauchende Salpetersäure wirkt schon in der Kälte ebenso. Salpetrige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, erst in der Wärme tritt Gelbfärbung ein. Mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 2 und 1 : 4 auf 160—180° 6 Stunden lang erhitzt wird die Oxyphtalsäure nicht zersetzt, sie ist also unter diesen Bedingungen viel beständiger als die Amidophtalsäure, welche schon beim Kochen mit H Cl in Kohlensäure und Amidobenzoësäure zerfällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte farblos, beim Erwärmen färbt sie sich bei 180° unter Gasentwickelung braun. Beim Erhitzen einer Lösung von Oxyphtalsäure in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure — 4 Stunden auf 200° — entsteht eine dunkle Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser einen schmutzig grüngelben Niederschlag liefert. Durch Extraction mit Aether wurde hieraus eine krystallinische Masse erhalten, welche wenigstens 3 Substanzen enthält.

1) Ein gelber, sublimirbarer Körper, welcher dem Verhalten nach Anthraflavon sein kann.
2) Ein dem Phtalideïn des Phenols ähnlicher Körper, der in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll rother Farbe gelöst 3 Absorptionsstreifen zeigt.
3) Eine farblose, aus Benzol in diamantglänzenden, scharf ausgebildeten Formen krystallisirende Substanz, die bei

120° schmilzt, unverändert sublimirt, sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, in Kali erst beim Schmelzen mit gelblicher Farbe löst.

Die Bildung des Anthraflavons ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass die Oxyphtalsäure sich, dem Verhalten der Amidophtalsäure entsprechend, in Kohlensäure und Metaoxybenzoësäure spaltet, welche ja beim Erhitzen mit Schwefelsäure Anthraflavon liefert. Die Frage, ob zwischen Oxyphtalsäure und Phenolen Anthrachinoncondensationen stattfinden können, wurde übrigens wegen dieses complicirten Verhaltens der Säure gegen erhitzte concentrite Schwefelsäure nicht zu beantworten gesucht.

Natriumamalgam reducirt die Oxyphtalsäure in wässeriger Lösung sehr leicht, die vermuthlich dabei entstehende Hydrooxyphtalsäure wurde aber nicht weiter verfolgt.

Anhydrid der Oxyphtalsäure.

Beim Erhitzen verhält sich die Oxyphtalsäure wie die Phtalsäure, indem sie sich beim Schmelzen, welches bei etwa 180° stattfindet, in das Anhydrid verwandelt. In kleinen Mengen lässt sich dieses unverändert destilliren, bei Anwendung grösserer tritt dagegen Zersetzung ein. Bei 200—210 sublimirt es langsam aber ohne Zersetzung in langen, federförmig vereinigten Nadeln, welche sich von den vereinzelten Nadeln des sublimirten Phtalsäureanhydrids auf den ersten Blick unterscheiden. Zur Reinigung grösserer Mengen empfiehlt es sich, die geschmolzene Oxyphtalsäure in einer Retorte auf 210° zu erwärmen und einen langsamen, trocknen Luftstrom darüber zu leiten. Der Schmelzpunkt liegt bei 165—166°. Die Zusammensetzung ist $C_8H_4O_4$. Angewandte Substanz 0.1905 Gr., CO_2: 0.4084 Gr., H_2O: 0.0450 Gr. Gef. C 58.46, H 2.62 pCt. Ber. C 58.53, H 2.43 pCt.

Das Anhydrid löst sich in der Kälte langsam, in der Wärme sofort unter Bildung der Säure in Wasser. In Holzgeist, Alkohol, Aceton und Aether ist es leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Mit Anilin auf 160°—180° erhitzt giebt es ein gut krystallisirendes Anilid.

Die Oxyphtaleïne der Phenole.

Die Oxyphtalsäure liefert mit den Phenolen Oxyphtaleïne, welche sich bis auf kleine Farbenunterschiede ganz wie die entsprechenden Verbindungen der Phtalsäure verhalten, indem die gefärbten Salze derselben meist ein stärkeres Vorwalten der rothen Farbe zeigen.

Das Oxyphtaleïn des Phenols wird erhalten durch 4stündiges Erhitzen von 1 Th. Anhydrid, 1 Th. conc. Schwefelsäure und 2 Th. Phenol auf 115°. Es gleicht ganz dem Phtaleïn, ist nur in Wasser etwas löslicher und löst sich in Kali oder Natronlauge concentrirt

mit rother, verdünnt mit rosenrother Farbe. Die concentrirte Lösung lässt nur gelbes und rothes Licht durchfallen, die verdünnte zeigt einen breiten, dunkeln Streifen zwischen Grün und Gelb. Der Körper ist ebensowenig wie das Phtaleïn ein Farbstoff. Durch Natronlauge und Zinkstaub wird er in farbloses Oxyphtalin und dieses durch conc. Schwefelsäure in grüngelbes Oxyphtalidin verwandelt, welches endlich genau wie das Phtalidin durch conc. Schwefelsäure und Braunstein in der Kälte in Oxyphtalideïn übergeführt wird. Das letztere ist farblos, löst sich in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und zeigt dabei einen mässig dunkeln Absorptionsstreifen zwischen Roth und Gelb.

Oxyfluoresceïn entsteht sehr leicht beim Zusammenschmelzen des Anhydrids mit Resorcin bei 200°. Es gleicht ganz dem Fluoresceïn, löst sich wenig in Wasser mit grüngelber Fluorescenz; aus alkalischer Lösung wird es durch Säuren als gelber Niederschlag gefällt. Diese Lösung ist im concentrirten Zustand gelbroth, in verdünntem gelb und zeigt hierbei zum Unterschiede von Fluorsceïn keine oder nur sehr schwache Fluorescenz. Die verdünnte alkalische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, geht die Farbe unter Abscheidung von Krystallen durch Roth in Violett über und verschwindet bei stärkerem Erhitzen ganz, in concentrirter Schwefelsäure ist es mit röthlich gelber Farbe löslich. Vollständig bromirt liefert es ein dem Eosin ganz ähnliches Produkt, welches Seide sehr schön mit etwas rotherem Tone färbt.

Das Oxygalleïn ist dem Galleïn sehr ähnlich

Theoretisches.

Die Hydroxylgruppe kann in der Oxyphtalsäure zwei verschiedene Stellungen einnehmen; das vorhandene Material reicht aber nicht aus um den Platz derselben in der beschriebenen Säure zu bestimmen, weil die einzige hier in Betracht kommende Thatsache — die Bildung der Metaamidobenzoësäure beim Kochen der Amidophtalsäure mit Salzsäure — ebenso gut mit der einen wie mit der andern Formel in Einklang zu bringen ist. Vielleicht wird sich diese Frage durch das Studium der zweiten von Hrn. O. Miller[1]) angekündigten Nitrophtalsäure beantworten lassen, und es wäre deshalb sehr wünschenswerth, bald eine nähere Mittheilung darüber zu erhalten. Hier mag nur bemerkt werden, dass die untersuchte Oxyphtalsäure durchaus den Charakter einer einheitlichen Substanz an sich trug, und dass die zweite Modifikation der Nitrophtalsäure, wenn sie auch in dem angewendeten Rohmateriale vorkommen sollte, doch aller Wahrscheinlichkeit

[1]) Diese Berichte X, 709.

nach durch das Umkrystallisiren des Amidophtalsäureäthers entfernt worden ist.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich ferner, dass die Oxyphtalsäure sich im wesentlichen ganz wie die Phtalsäure verhält, insbesondere bei der Bildung der Phtaleïne. Es ergiebt sich hieraus ein leichtes Mittel um Oxyphtalsäure von den isomeren Derivaten der Iso- und der Terephtalsäure zu unterscheiden, indem man nur nöthig hat ein Körnchen der zu prüfenden Substanz mit etwas reinem Resorcin kurze Zeit auf 200° zu erwärmen. Erhält man so eine gelbrothe Schmelze, welche sich in Kali mit dunkel gelbrother Farbe löst und auf Zusatz einer Säure einen gelben Niederschlag liefert, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass man es mit einem Derivat der Phtalsäure zu thun hat.

Schliesslich sage ich Hrn. Burkhardt, welcher mich bei dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, meinen besten Dank.

---

282. C. Böttinger: Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

Erste Mittheilung.

Berichtet aus dem Laboratorium des Polytechnikums.
(Eingegangen am 2. Juni.)

I. Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxylsäure.

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten [1]) die Reaction beschrieben, welche stattfindet, wenn ein Gemenge von Brenztraubensäure und Blausäure mit Salzsäure behandelt wird. Die in Folge der Zersetzung gebildeten Körper sind Milchsäure und Kohlensäure.

Neuerdings hat Claus [2]) gezeigt, dass Bernsteinsäure entsteht, wenn Chlormaleïnsäureäther mit Cyankalium behandelt wird.

Die Reaction verläuft demnach in beiden Fällen in analoger Weise und lässt sich, wenn man will, als Reductionsprocess auffassen. Die Glyoxylsäure zeigt genau das Verhalten der Brenztraubensäure.

Vermischt man syrupöse Glyoxylsäure mit Blausäure und fügt man zu dem abgekühlten Gemenge nur wenige Tropfen concentrirte Salzsäure, so entweicht sofort Kohlensäure. Die Menge der entwickelten Kohlensäure richtet sich nach der Quantität der zugefügten Salzsäure. Diese Beobachtung bewog mich die Abscheidung der intermediär gebildeten Körper zu unterlassen. Demgemäss fügte ich dem Gemisch gleich die zur Verseifung nothwendige Menge Salzsäure zu. Nach dreiwöchentlichem Stehen in der Kälte hatte sich aus der Flüssigkeit

---

[1]) Diese Berichte IX, 1631.
[2]) Diese Berichte X, 928.

eine bedeutende Menge schön und regelmässig krystallisirter Salmiak abgeschieden. Die Krystalle schwebten theilweise in der Flüssigkeit, da sie von Kohlensäureblasen getragen wurden. Die Kohlensäureentwicklung findet während der ganzen Dauer des Processes statt.

Nach Verlauf der angegebenen Frist wurde die Flüssigkeit vom Salmiak abgegossen und zunächst mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde verjagt. Es wurde eine kleine Menge einer sauer reagirenden Flüssigkeit gewonnen, welche nach kurzem Stehen lange prismatische Krystalle abschied. Die Krystalle schmolzen bei 96°. Tröpfelt man concentrirte Schwefelsäure auf dieselben, so entweicht Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die ammoniakalische Lösung der Krystalle giebt mit Chlorcalcium einen in verdünnter Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Die Krystalle waren demnach Oxalsäure.

Die mit Aether ausgeschüttelte wässrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade abgedampft und so die Ameisensäure und die meiste Salzsäure entfernt, sowie der Salmiak zur Abscheidung gebracht. Der Salmiak war von einem sauren Syrup durchtränkt. Er wurde mit etwas absolutem Alkohol zerrieben, auf ein Filter gebracht und mit Aether so lange abgewaschen, bis ihm keine organischen Substanzen mehr anhafteten.

Die Waschflüssigkeit wurde alsdann mit etwas Wasser versetzt und auf dem Wasserbade abgedampft. Die wässrige Lösung des sauren syrupösen Rückstandes enthielt nur wenig Salmiak aber ziemlich viel Salzsäure. Sie wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der dickflüssige Rückstand längere Zeit ruhig stehen gelassen. Allmählich verwandelte sich der letztere in eine Krystallmasse. Diese wurde durch Ausbreiten auf einem porösen Teller vom anhängenden Syrup befreit. Das Salz bildet ein weisses, nicht hygroskopisches Krystallpulver, welches aus Nädelchen besteht. Es löst sich in heissem Wasser leicht auf. Die so erzielte Lösung kann auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft werden. Nach längerem Stehen scheidet der erkaltete Rückstand wieder nadelförmige Kryställchen aus. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silber eine Fällung von Chlorsilber. Die Substanz ist demnach ein Doppelsalz und besteht aus Chlorcalcium und dem Kalksalz einer organischen Säure.

Das lufttrockene Salz löst sich in wenig kaltem Wasser zum grössten Theil. Diese Lösung erstarrt indessen plötzlich zu einem Brei nadelförmiger Kryställchen. Diese wurden abfiltrirt und mit kaltem Wasser, in welchem sie nur wenig löslich sind, abgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heisem Wasser bildet das Salz kleine nadelförmige, chlorfreie Kryställchen.

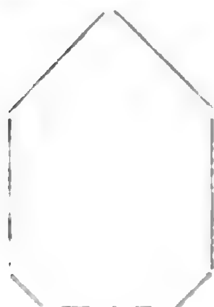
Die Analyse des Salzes ergab folgendes Resultat:

0.5489 Gr. Substanz verloren bei 130° 0.1514 Gr. H_2O entspr. 27.58 pCt. H_2O.

0.1624 - getr. Salz lieferte 0.1146 Gr. $CaSO_4$ entspr. 20.75 pCt. Ca.

Glycolsaures Calcium $[(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O]$ würde verlangen 27.55 pCt. H_2O und im getrockneten Zustande 21.05 pCt. Ca.

Um die Natur der Säure vollkommen sicherzustellen, wurde das Kalksalz in das Silbersalz umgewandelt. Dieses krystallisirt in farblosen, glänzenden, dicken und harten Krystallen, deren Oberfläche beiläufig nebenstehende Form besitzt. Die Analyse des Salzes ergab folgenden Werth:



0.1875 Gr Substanz lieferten 0.1053 Gr. Ag entspr. 56.16 pCt. Ag.

Der Formel $C_2H_3AgO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ entsprechen 56.25 pCt. Silber.

Die angführten Resultate charakterisiren die Säure hinlänglich als Glycolsäure.

Die Glyoxylsäure geht demnach bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure in ihr Reductionsprodukt „Glycolsäure" über. Die Umwandlung wird von Kohlensäureentwicklung begleitet. Tartronsäure entsteht nicht.

II. Anwendung der Perkin'schen Reaction bei der Glyoxylsäure.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 30 Gr. Glyoxylsäure mit 100 Gr. Essigsäureanhydrid und 50 Gr. essigsaurem Natron während 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Namentlich im Anfang der Operation erfolgt lebhafte Reaction. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkel und beginnt zu stossen.

Der Process verläuft in einer eigenthümlichen Richtung. Fumar- oder Maleïnsäure werden nicht erzeugt. Ich beschränke mich darauf, die Resultate anzuführen.

Neben einem syrupösen, dunkel gefärbten, nach verbranntem Zucker riechender Körper[1]) konnten nur Oxalsäure und Glycolsäure gefunden werden. Die Oxalsäure wurde in prismatischen Krystallen gewonnen und an ihren Reactionen erkannt. Die Glycolsäure wurde durch Bereitung des Kalk- und Silbersalzes identificirt.

Die Analyse des Kalksalzes lieferte folgendes Resultat:

0.4743 Gr. Substanz ergaben 0.1293 Gr. H_2O entspr. 27.26 pCt. H_2O.

0.2232 - getr. Substanz ergaben 0.1587 Gr. $CaSO_4$ entspr. 20.91 pCt Ca.

---

[1]) Die Eigenschaften der Substanz liessen von der Untersuchung Abstand nehmen.

Der Formel $(C_2 H_3 O_3)_2 Ca + 4 H_2 O$ entsprechen 27.55 pCt. $H^2 O$. Das wasserfreie Glycolat verlangt 21.05 pCt. Ca.

Das Silbersalz bildete glänzende, farblose Krystalle. Die Analyse ergab folgenden Werth: 0.1843 Gr. Salz lieferten 0.1035 Gr. H_2O entsprechend 56.21 pCt. Ag.

Die Formel $C_2 H_3 Ag O_3 + \frac{1}{2} H_2 O$ verlangt 56.25 pCt. Ag.

III. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure.

Die Untersuchung ist noch nicht vollkommen abgeschlossen und werde ich deren Ergebnisse in einer späteren Mittheilung darlegen.

Bemerken will ich, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die verdünnte, wässrige, mit Silberoxyd geschüttelte Lösung der Glyoxylsäure neben Oxalsäure eine schwefelhaltige, syrupöse Säure entsteht. Die freie Säure wird von essigsaurem Blei nur theilweise gefällt. In Folge dieser Eigenschaft lässt sie sich von der Oxalsäure trennen. Die Lösung ihres Kalisalzes giebt mit essigsaurem Blei, Quecksilberchlorid, Bariumchlorid Niederschläge. Die Säure lässt sich leicht ätherificiren. Sie ist wahrscheinlich Mercaptanglycolsäure.

Darmstadt, 1. Juli 1877.

---

283. A. W. Hofmann: Ueber das Polysulfhydrat des Strychnins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXX.)
Vorgetragen vom Verfasser.

Vor nahezu zehn Jahren habe ich eine eigenthümliche Verbindung des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid entdeckt[1]), welche man leicht durch Vermischen einer kalt gesättigten Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von gelbem Schwefelammonium erhält. Die Krystalle — grosse Nadeln von der Farbe des Kaliumbichromats — erwiesen sich im Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich, so dass sie für die Analyse nur mit kaltem Alkohol abgewaschen zu werden brauchten. Die Möglichkeit, dass sich freier Schwefel ausgeschieden habe, hatte mich indessen veranlasst, sie in der Regel auch noch mit Schwefelkohlenstoff auszukochen.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelbestimmungen in den Krystallen hatten zu Werthen geführt, aus denen sich die Formel

$$C_{21} H_{24} N_2 O_2 S_3 = C_{21} H_{22} N_2 O_2 . H_2 S_3$$

ableiten liess und ich hatte in diesem Sinne die Krystalle als eine

---

[1]) Hofmann, diese Berichte I, 81.

Verbindung von 1 Mol. Strychnin mit 1 Mol. eines Wasserstoffhypersulfids von der Formel $H_2 S_3$ aufgefasst. Dieser Auffassung schien das Verhalten der rothen Krystalle zu den Säuren zu entsprechen. In Berührung mit denselben, — mit concentrirter Schwefelsäure z. B., — entfärbten sie sich, und auf Zusatz von wenig Wasser schieden sich farblose durchsichtige Oeltröpfchen aus, welche sich längere Zeit unzersetzt erhielten, aber schliesslich in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfielen.

Die Existenz einer so merkwürdigen Strychninverbindung veranlasste mich natürlich zu dem Versuche, ähnliche Verbindungen mit anderen Alkaloïden hervorzubringen; es wurden zumal Brucin, Chinin und Cinchonin in ganz gleicher Weise mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung behandelt, ohne dass indessen ähnliche Erscheinungen wie bei dem Strychnin beobachtet worden wären.

Diese Untersuchung ist später von Hrn. Wichelhaus und von Hrn. E. Schmidt[1]) wieder aufgenommen worden. Dieselben und namentlich der letztere haben, allerdings nicht durch alkoholisches Schwefelammonium, wohl aber durch Einleitung von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung verschiedener Alkaloïde, zumal des Brucins, unter Mitwirkung der Luft, Schwefelsalze erhalten. Die so dargestellte Strychninverbindung soll aber nach Hrn. Schmidt von derjenigen, die ich beschrieb, in mancher Beziehung abweichen. Während sich letztere (mit Hülfe von Schwefelammonium erhalten) durch eine ganz bemerkenswerthe Stabilität auszeichnet — es befinden sich in der That unveränderte Krystalle derselben seit nahezu 10 Jahren in meiner Sammlung — soll die durch Schwefelwasserstoff gebildete Verbindung viel leichter zersetzbar sein. Auch in der Farbe sei ein Unterschied vorhanden. Mit Schwefelammonium dargestellt hat das Strychninsalz, wie bereits bemerkt, die Farbe des Kaliumbichromats; die mit Hülfe des Schwefelwasserstoffs gewonnene Verbindung soll dagegen eine weit hellere Farbe haben. Die Analyse der beiden Substanzen hat im Uebrigen zu denselben Werthen geführt.

Ist man nun in der That berechtigt anzunehmen, dass hier wirklich zwei verschiedene Substanzen vorliegen? Ich habe nach beiden Methoden arbeitend Präparate erhalten, welche sich, was Farbe und allgemeinen Habitus angeht, nicht von einander unterscheiden liessen. Auch in ihrer Beständigkeit zeigten beide keine auffallende Verschiedenheit; allerdings habe ich die mit Schwefelwasserstoff gewonnene Verbindung nur erst eine kurze Zeit lang beobachtet, indessen entwickelt auch das mit Schwefelammonium dargestellte Product in feuchter Luft langsam Schwefelwasserstoff. Endlich gehört ein weiter unten zu erwähnendes sehr charakteristisches Verhalten beiden Präparaten an.

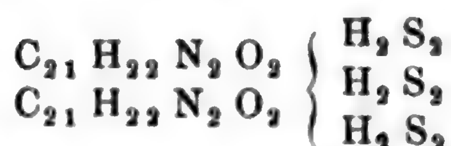
---

[1]) Schmidt, diese Berichte VIII, 1267.

Die nächste Veranlassung, diesem Gegenstande von Neuem im Versuche näher zu treten, lag für mich in der abweichenden Interpretation, welche Hr. Schmidt den bei der Analyse der Strychninverbindung gefundenen Werthen angedeihen läfst. Während ich die bereits erwähnte Formel

$$C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2S_3$$

aus denselben abgeleitet hatte, führten dieselben Hrn. Schmidt zu dem Ausdruck:



$$\left.\begin{array}{l} C_{21}H_{22}N_2O_2 \\ C_{21}H_{22}N_2O_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} H_2S_2 \\ H_2S_2 \\ H_2S_2 \end{array}$$

und es warf sich die Frage auf, welche von beiden Formeln der Wahrheit am nächsten komme?

In dem Ausdruck, welchen Hr. Schmidt für den Strychnin-Körper vorgeschlagen hat, figurirt das Wasserstoffhypersulfid mit der Formel, welche ihm gewöhnlich, zumal von den Lehrbüchern, zugeschrieben wird. Allein ich habe bereits früher [1]) darauf aufmerksam gemacht, dass diese Formel jeder experimentalen Begründung entbehrt und lediglich in der Voraussetzung gewählt worden ist, es müsse das Wasserstoffhypersulfid dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechend zusammengesetzt sein. Wenn man aber auch für einen Augenblick von dem Umstande, dass die Formel H_2S_2 auf schwachen Füssen steht, absehen will, so hat auch eine Verbindung von 2 Mol. Strychnin mit 3 Mol. dieses problematischen Wasserstoffhypersulfids an und für sich nur eine geringe Wahrscheinlichkeit. Sie findet weder in der Zusammensetzung der Strychninsalze noch auch in den Verbindungsweisen des Schwefelwasserstoffs, welche man hier doch in erster Linie ansprechen müsste, eine Stütze. Die einfache Elementaranalyse lässt die Frage ganz unentschieden. Weiter unten habe ich die Werthe beider Formeln neben einandergestellt, allein man braucht sich nur daran zu erinnern, dass die beiden concurrirenden Ausdrücke für diesen hochgegliederten Körper, bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, nur durch 1 At. Wasserstoff, welches die neue Formel mehr enthält, von einander abweichen, um einzusehen, dass die Unterschiede in der beiden Formeln entsprechenden Zusammensetzung innerhalb der Gränzen der Versuchsfehler liegen.

Es schien klar, dass die Lösung auf einem andern Wege zu suchen war. Man durfte in der That hoffen, durch eine gesonderte Bestimmung des ausserhalb des Strychninmoleculs befindlichen Wasserstoffs der Entscheidung der Frage näher zu kommen. Diese Bestimmung konnte auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Am einfachsten schien es, den mit Schwefel gesellten Wasserstoff in Jod-

[1]) Loc. cit. supra.

wasserstoff überzuführen und die Menge des verbrauchten Jods volumetrisch zu ermitteln.

Der Anwendung dieser Methode stellte sich aber die Neigung des Strychnins sogenannte Superjodide zu bilden, erschwerend in den Weg, denn obwohl eine solche schon vor vielen Jahren entdeckte Verbindung neuerdings analysirt worden ist, also in Rechnung genommen werden konnte, so war doch die Möglichkeit vorhanden, dass sich mehr als eine Verbinbung bildete, der Erfolg also immerhin zweifelhaft.

Unter diesen Umständen habe ich meine Zuflucht zu einer Lösung von arseniger Säure genommen, mit deren Hülfe man das angestrebte Ziel ebenfalls zu erreichen hoffen durfte.

Enthielt die Strychninverbindung ein Wasserstoffhypersulfid von der Formel H_2S_2, so musste, vorausgesetzt, dass keine secundären Reactionen eintraten, der durch arsenige Säure hervorgebrachte Niederschlag As_2S_6 enthalten,

$$3H_2S_2 + As_2O_3 = 3H_2O + As_2S_6;$$

hatte andrerseits das in der Strychninverbindung vorhandene Hypersulfid die Zusammensetzung H_2S_3, so musste ein Niederschlag von der Formel As_2S_9 entstehen,

$$3H_2S_3 + As_2O_3 = 3H_2O + As_2S_9.$$

Der Versuch hat nun das bemerkenswerthe Ergebniss geliefert, dass der durch arsenige Säure gebildete Niederschlag weder As_2S_6 noch As_2S_9 ist, sondern constant die Zusammensetzung As_2S_{18} zeigt, so dass man zu dem Schluss geführt wird, es seien in der Verbindung neben dem Strychnin auf 2 At. Wasserstoff 6 At. Schwefel, also H_2S_6, enthalten,

$$3H_2S_6 + As_2O_3 = 3H_2O + As_2S_{18}.$$

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man abgewogene Mengen der Krystalle mit einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure übergoss. Wird die Flüssigkeit eine Stunde lang gekocht, so ist die Zersetzung vollständig und man hat nunmehr einen hellgelben Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet wird. Da das durch Säuren in Freiheit gesetzte Wasserstoffhypersulfid schnell Schwefelwasserstoff entwickelt, so konnte man befürchten, es möge trotz der Gegenwart der arsenigen Säure eine kleine Menge Schwefel verloren gehen. Die Operation wurde daher in geschlossenen Röhren ausgeführt und zwar in der Art, dass die in einem kleinen Röhrchen befindlichen Krystalle erst nach dem Zuschmelzen der Digestionsröhre mit der Säure in Berührung kamen. Die Röhren wurden dann einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Diese Vorsicht ist indessen nicht einmal nöthig. Auch beim directen Uebergiessen wird der Schwefelwasserstoff von der arsenigen Säure vollständig fixirt.

Je nach dem Atomverhältnisse, in welchem der ausserhalb des Strychnins befindliche Wasserstoff zu dem Schwefel stand, je nachdem sich also durch die Einwirkung der arsenigen Säure $As_2 S_3 + S_3 = As_2 S_6$ oder $As_2 S_3 + S_6 = As_2 S_9$ oder endlich $As_2 S_3 + S_{15} = As_2 S_{18}$ bildete, mussten sehr ungleiche Mengen von Niederschlag erhalten werden; nämlich für

	$As_2 S_6$	$As_2 S_9$	$As_2 S_{18}$
Theoretische Procente	39.49	33.79	28.07.

Für die Versuche wurden Präparate verschiedener Darstellung angewendet und zwar beziehen sich die Versuche I bis VI auf Salze, welche mit Schwefelammonium gewonnen wurden, während zu Versuch VII ein mit Schwefelwasserstoff bereitetes Salz diente.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Theorie.
Versuchs-Procente	28.23	28.33	27.97	28.12	28.38	28.67	28.62	28.07.

Der Schwefelgehalt dieser Niederschläge konnte, da ja die Schwefelprocente der Strychninverbindung bekannt sind, nicht zweifelhaft sein; er wurde gleichwohl in der Mehrzahl von Fällen nochmals experimental festgestellt und zwar mittelst Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre.

Den drei Niederschlägen entsprechen die folgenden Schwefelgehalte:

	$As_2 S_6$	$As_2 S_9$	$As_2 S_{18}$
Theoretische Schwefelprocente	56.14	65.75	79.34.

Die im Versuche gefundenen Schwefelmengen zeigen unzweideutig, dass dem gebildeten Niederschlage die Zusammensetzung $As_2 S_{18}$ angehört.

	I.	II.	III.	IV.	Theorie.
Experimentale Schwefelprocente	78.66	79.88	79.65	78.50	79.34.

Die mit Hülfe der arsenigen Säure erhaltenen Zahlen bieten eine Uebereinstimmung, wie sie bei derartigen Versuchen kaum befriedigender erwartet werden kann.

Es schien gleichwohl wünschenswerth, auch noch auf anderem Wege Anhaltspunkte für die Beurtheilung der zur Entscheidung vorliegenden Frage zu gewinnen.

Erhitzt man die rothen Krystalle der Strychninverbindung mit einer Lösung von Bleiacetat in Eisessig, so tritt vollständige Zersetzung ein, indem Bleisulfid entsteht. Ehe man den Niederschlag abfiltrirt, muss die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt werden, da sich erhebliche Mengen von Schwefel in Eisessig lösen. Der Vorsicht halber wurde auch in diesem Falle zunächst in geschlossener Röhre operirt. Es genügt aber, die Krystalle mit einer Lösung von Bleiacetat, die mit Essigsäure versetzt ist, zu erhitzen. Der schwarze Niederschlag behält in diesem Falle die Form der Krystalle, die Umsetzung

ist aber eine vollständige. Die weiter unten verzeichneten Analysen II und III sind auf diese Weise ausgeführt worden.

Je nachdem entweder $H_2 S_2$ oder $H_2 S_3$ oder $H_2 S_6$ in der Strychninverbindung vorhanden war, musste der Niederschlag die Zusammensetzung $Pb S_2$ oder $Pb S_3$ oder $Pb S_6$ besitzen und in folgender Menge erhalten werden:

	$Pb S_2$	$Pb S_3$	$Pb S_6$
Theoretische Procente	93.87	70.13	46.28.

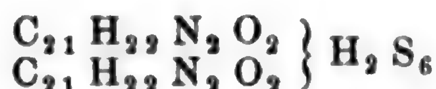
Gefunden wurden:

	I.	II.	III.	Theorie.
Versuchs-Procente	45.60	46.47	46.64	46.28.

Die für Versuch I und II verwendeten Präparate waren mit Hülfe von Schwefelammonium, das für III mit Schwefelwasserstoff gewonnen worden.

Versuche, der Bleilösung eine Silberlösung zu substituiren, misslangen. Die Menge des in verschiedenen Operationen gebildeten Niederschlags war eine wechselnde; stets aber wurden grössere Quantitäten erhalten, als der theoretischen Voraussetzung entsprachen. Die Ursache war bald gefunden. Es hatten sich nicht unerhebliche Mengen von Schwefelsäure gebildet, welche nur durch gleichzeitige Silberreduction entstanden sein konnten.

Nach den Ergebnissen der oben angeführten Versuche ist der Strychninkörper eine Verbindung von 2 Mol. Strychnin mit einem aus 2 At. Wasserstoff und 6 At. Schwefel bestehenden Atomcomplexe, mithin als



$$\left.\begin{matrix} C_{21} H_{22} N_2 O_2 \\ C_{21} H_{22} N_2 O_2 \end{matrix}\right\} H_2 S_6$$

zu betrachten. Es braucht kaum besonders darauf hingewiesen zu werden, dass sich diese Formel von der ursprünglich von mir vorgeschlagenen für dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen nur um 1 At. Wasserstoff unterscheidet, welchen diese Formel weniger enthält. Die Elementar-Analyse allein hätte mithin in diesem Falle zu einer bestimmten Auffassung der Verbindung nicht führen können, wie sich bei der Vergleichung der den verschiedenen Annahmen entsprechenden Werthe alsbald ergiebt.

	$H_2 S_2$ Verb.	$H_2 S_3$ Verb.	$H_2 S_6$ Verb.
Kohlenstoff . . .	58.20	58.33	58.47
Wasserstoff . . .	5.77	5.56	5.33
Stickstoff	6.47	6.46	6.49
Sauerstoff . . .	7.39	7.43	7.42
Schwefel	22.17	22.22	22.29
	100.00	100.00	100.00

Die Versuche haben folgende Zahlen ergeben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff .	58.09	58.79	—	—	—	—	—
Wasserstoff .	5.41	5.46	—	—	—	—	—
Schwefel .	—	—	22.53	22.55	22.54	22.18	22.03

Der gefundene Wasserstoffgehalt spricht indessen ebenfalls unzweideutig für die oben aufgestellte Formel.

Wie hat man nun aber die Constitution dieses seltsamen Strychninkörpers zu deuten? Ist man berechtigt, denselben als eine Verbindung von 2 Mol. Strychnin mit einem Wasserstoffhypersulfid von der Formel $H_2 S_6$ aufzufassen? Oder soll man denselben der von Bouchardat entdeckten Gruppe der Superjodide an die Seite stellen, welche neuerdings mit so schönem Erfolge von Hrn. Jörgensen studirt worden sind?

Dafür, dass hier die Strychninverbindung einer eigenthümlichen Säure, eines Wasserstoffhexsulfids $H_2 S_6$, vorliege, scheint der Umstand zu sprechen, dass Mineralsäuren — concentrirte Salzsäure eignet sich am besten zu dem Versuche — ein klares eigenthümlich riechendes Oel aus den Krystallen ausscheiden, welches man wohl für einen definirten Körper zu halten geneigt ist. Das Oel hat den Geruch des aus den Alkalipolysulfiden ausgeschiedenen Wasserstoffsschwefels, und besitzt, wie dieses, die Fähigkeit, Pflanzenfarben zu bleichen. Auch zerlegt es sich, wie letzteres, nur langsam in Schwefelwasserstoff und Schwefel. Nun schreibt man dem Wasserstoffschwefel, wie bereits erwähnt, gewöhnlich die Formel $H_2 S_2$ zu, allein es wurde auch schon darauf hingewiesen, dass dieser Formel jede experimentale Grundlage abgeht, und es ist gewiss bemerkenswerth, dass Thenard[1]), welcher nach Feststellung der Zusammensetzung des Wasserstoffhyperoxyds offenbar eine analoge Zusammensetzung des Wasserstoffschwefels erwartete, in seiner grösseren Arbeit über diesen Gegenstand ausdrücklich hervorhebt, dass er in den von ihm untersuchten Präparaten wechselnde Mengen von Schwefel aufgefunden habe, dass aber alle seine Analysen mehr als 4 At. Schwefel auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff ergeben hätten.

Gegen die Annahme der Existenz einer Säure $H_2 S_6$ lassen sich indessen gleichfalls ins Gewicht fallende Gründe geltend machen. Zunächst muss ich anführen, dass es mir trotz mancher Versuche nicht gelungen ist, eine solche Säure unzersetzt aus dem Strychninkörper in andere Verbindungen überzuführen. Die durch arsenige Säure oder Bleisalz hervorgebrachten Niederschläge sind offenbar keine Salze der Säure $H_2 S_6$ sondern mechanische Gemenge der gewöhnlichen Sulfide mit Schwefel, wenigstens lassen sich reichliche Mengen

[1]) Thenard, Ann. Chim. Phys. XLVIII, 79.

von Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff aus denselben ausziehen. Ebensowenig ist es geglückt, sei's durch Säuren, sei's durch Alkalien, die schwefelreiche Substanz unverändert darzustellen oder neu zu binden. Versetzt man die Krystalle mit Salzsäure, und nimmt alsdann die ausgeschiedenen Tröpfchen in Aether auf, so giebt diese Lösung mit arseniger Säure behandelt nicht mehr einen Niederschlag von derselben Zusammensetzung, wie derjenige, welcher durch directe Behandlung der Krystalle mit arseniger Säure erhalten wurde. Dasselbe gilt von den alkalischen Lösungen, welche beim Kochen der Krystalle mit Ammoniak oder Natronlauge entstehen. Die von dem ausgeschiedenen Strychnin abfiltrirten Flüssigkeiten lieferten, mit arsenige Säure geprüft, nicht mehr den früheren Niederschlag, sie enthalten also kein der hypothetischen Säure $H_2 S_6$ entsprechendes Ammonium- oder Natriumsalz.

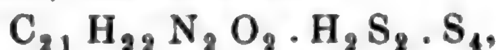
Dieses Verhalten würde eine einigermaassen befriedigende Erklärung finden, wenn man für den Strychninkörper eine ähnliche Constitution annähme, wie sie den durch die Einwirkung des Jods auf Alkaloïde entstehenden Substanzen zugeschrieben wird. Man betrachtet diese Substanzen als Verbindungen der jodwasserstoffsauren Salze mit Jod, und denkt nicht daran, allen den in zahlreichen Verbindungsverhältnissen auftretenden Jodkörpern entsprechende Jodwasserstoffsäuren anzunehmen. Ein derartiger von Jörgensen analysirter, charakteristischer Jodstrychninkörper hat die Zusammensetzung

$$C_{21} H_{22} N_2 O_2 . HI . I_2.$$

Nun kann es allerdings wohl Niemanden einfallen, dem Schwefelkörper die analoge Formel

$$C_{21} H_{22} N_2 O_2 . H_2 S . S_5$$

zuzuschreiben, denn als geschwefeltes Sulfhydrat aufgefasst, müsste dasselbe mit Säuren übergossen jedenfalls alsbald Schwefelwasserstoff entwickeln. Wohl aber liesse es sich als die Strychninverbindung eines schwefelreicheren Schwefelwasserstoffs betrachten, vielleicht gerade des dem Hyperoxyde entsprechenden Hypersulfids, dem sich noch Schwefel zugesellt hätte, also etwa als



$$C_{21} H_{22} N_2 O_2 . H_2 S_2 . S_4,$$

und die Oeltropfen, welche sich bei der Behandlung der Verbindung mit Säuren ausscheiden, müssten dann als eine Lösung dieser additionellen Schwefelmenge in dem Wasserstoffsulfide angesehen werden.

Weitere Versuche sind nöthig, um zu entscheiden, ob der einen oder der anderen Auffassung der Vorzug gebührt.

Hrn. Dr. Oscar Döbner bin ich zu besonderem Dank für die Umsicht und Ausdauer, mit welcher er mich bei den beschriebenen Versuchen hat unterstützen wollen, verpflichtet.

284. A. W. Hofmann: Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Isonitrile.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXI.)
Vorgetragen vom Verfasser.

Seit ich vor etwa zehn Jahren in der Einwirkung von Chloroform oder chloroformbildenden Körpern auf Monamine eine allgemeine Reaction auffand, in welcher die Isonitrile sowohl der Fettsäurereihe als auch der aromatischen Reihe gebildet werden, habe ich mich zu wiederholten Malen mit diesen Substanzen beschäftigt, bin aber stets bald wieder von dieser Beschäftigung abgekommen, weil ich meine Arbeitsgenossen nicht allzulange mit dem auf die Dauer nahezu unerträglichen Geruche dieser Körpergruppe belästigen wollte.

In den letzten Wochen sind einige Versuche, die Thioameisensäure darzustellen, Veranlassung gewesen, das Studium der Isonitrile wieder aufzunehmen. Indem ich der Gesellschaft einige Ergebnisse mittheile, zu welchen diese Studien bereits geführt haben, ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Richard Kirchner und Hrn. William Simpson für den wahrhaft opfermuthigen Beistand zu danken, welchen die Genannten mir bei dieser Untersuchung haben leisten wollen.

Die Thioformylsäure konnte sich möglicher Weise aus den geschwefelten Formamiden gewinnen lassen, deren Darstellung bis jetzt nicht versucht worden ist, aber keine allzugrossen Schwierigkeiten zu bieten schien. Man weiss aus den schönen Untersuchungen Cahours'[1]), dass die Nitrile 1 Mol. Schwefelwasserstoff zu fixiren im Stande sind und es war kaum zu bezweifeln, dass die Isonitrile unter geeigneten Bedingungen ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Ich habe zunächst in der aromatischen Reihe gearbeitet und zwar im directen Anschluss an die Versuche von Cahours, welcher bekanntlich das Benzonitril durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Thiobenzamid übergeführt hat.

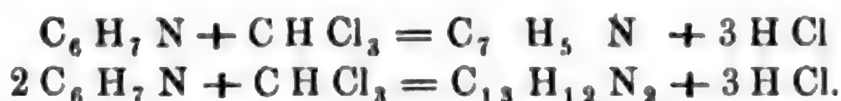
Giesst man reines Isocyanphenyl in einen mit trocknem Schwefelwasserstoff gefüllten Ballon, so beobachtet man zunächst keine Veränderung, allein nach und nach verliert die Flüssigkeit die Leichtbeweglichkeit und hat sich nach Verlauf einiger Tage in eine gefärbte krystallinische Masse verwandelt, welche an der Glaswand des Gefässes fest anhaftet. Man nimmt sie in Aether auf, der sie leicht löst, und krystallisirt die nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende noch unreine Substanz aus siedendem Wasser um. Beim Erkalten scheiden sich zarte weiche Blättchen aus, welche alle Merkmale eines chemischen Individuums tragen. Sie stellen in der That das gesuchte Thioformanilid oder Phenylthioformamid dar.

Die Gewinnung des Isocyanphenyls im Zustande der Reinheit ist

[1]) Cahours', Compt. rend. XXVII, 298.

eine umständliche und zeitraubende Operation. Der Gedanke lag daher nahe, zu versuchen, ob man nicht statt des reinen Isocyanphenyls das noch anilinhaltige Rohproduct anwenden könne, welches man bei der Einwirkung von Chloroform auf Anilin in Gegenwart von alkoholischer Kalilösung so leicht erhält. Dahin abzielende Versuche sind denn auch nicht ohne Erfolg geblieben.

Versetzt man eine möglichst concentrirte alkoholische Lösung von Kalihydrat mit Anilin und giesst alsdann langsam Chloroform zu, so erfolgt bekanntlich eine stürmische Reaction, in welcher sich reichliche Mengen von Isocyanphenyl bilden. Ich habe bisher aequivalente Mengen der aufeinander reagirenden Körper — 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Chloroform und 3 Mol. Kalihydrat — angewendet, ohne jedoch behaupten zu wollen, dass man auf diese Weise die vortheilhafteste Ausbeute erlange; zur Ermittelung der besten Verhältnisse sind weitere Versuche im Gange. Wird dem auf die angegebene Weise erhaltenen Rohproduct nach dem Erkalten noch eine stark gesättigte alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat zugefügt, so ist bereits nach einigen Stunden eine erhebliche Menge der gesuchten Substanz entstanden. Leider bilden sich gleichzeitig andere Körper in beträchtlicher Quantität, ausserdem sind stets viel Anilin und Chloroform unverändert in der Flüssigkeit enthalten, so dass die experimentale Ausbeute an der neuen Thioverbindung sehr wesentlich hinter der theoretischen zurückbleibt. Ich habe schon früher gezeigt, dass 1 Mol. Chloroform je nach den Umständen auf 1 oder 2 Mol. Anilin einwirken kann, entweder Isocyanphenyl [1]) oder Methenyldiphenyldiamin [2]) bildend:



$$C_6H_7N + CHCl_3 = C_7H_5N + 3HCl$$
$$2C_6H_7N + CHCl_3 = C_{13}H_{12}N_2 + 3HCl.$$

Es ist nun gerade die letztgenannte Base, welche stets in reichlicher Quantität neben der Thioverbindung erzeugt wird.

Versetzt man die Alkohollösung, wie sie in dem eben beschriebenen Versuche erhalten wird, in der Kälte mit Wasser, so schlägt sich ein goldgelb gefärbtes Oel nieder, welches Neigung zum Krystallisiren zeigt. Dieses Oel ist ein Gemenge von Thioformanilid mit Isocyanphenyl, Methenyldiphenyldiamin, unverändertem Anilin und Chloroform. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, welche das Isocyanphenyl je nach den Umständen in Methenyldiphenyldiamin oder Anilin und Ameisensäure umsetzt, das Methenyldiphenyldiamin in schwerlösliches Chlorhydrat überführt und endlich das unangegriffene Anilin in der Form von salzsaurem Salz auflöst, verwandelt sich dieses Oel in einen Krystallbrei, der nach dem Verdampfen des Chloroforms an der Luft zu einer röthlich gefärbten krystallinischen Masse erstarrt.

---

[1]) Hofmann, Monatsber. der Berl. Akad. 1877, 665.
[2]) Hofmann, R. Soc. Lond. Proc. IX, 229.

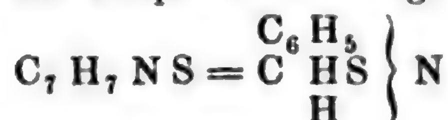
Die Mutterlauge des Oeles liefert nach der Uebersättigung mit Salzsäure beim Stehen noch einen gelblichen krystallinischen Absatz, welcher neben wenig Thioformanilid vorzugsweise das Chlorhydrat der Methenylbase enthält. In der von diesen Krystallen ablaufenden Flüssigkeit ist nur noch salzsaures Anilin gelöst.

Die Reinigung der neuen Substanz bietet keine Schwierigkeit. Die rothe krystallinische Masse mit den später abgesetzten Krystallen wird in siedendem Wasser gelöst. Da sich hierbei stets eine kleine Menge der Substanz zersetzt, so ist es wünschenswerth, diese Operation möglichst schnell auszuführen. Zweckmässig trägt man den Krystallbrei in bereits siedendes Wasser ein. Es bleibt eine kleine Menge färbender Substanzen auf dem Filter und aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten in reichlicher Menge zarte Blättchen von Thioformanilid ab, während die Mutterlauge das salzsaure Methenyldiphenyldiamin enthält. Sie wird, wenn man letzteres gewinnen will, alsbald mit Natronlauge versetzt, da sich die Methenylbase, wie ich bereits früher gezeigt habe, in saurer Lösung schnell in Ameisensäure und Anilin zerlegt.

Die mit kaltem Wasser gewaschenen Krystalle des Thioformanilids werden nunmehr in siedendem Alkohol gelöst, wobei noch eine kleine Menge färbender Substanzen zurückbleibt. Versetzt man die heiss filtrirte Lösung mit heissem Wasser bis sich die Flüssigkeit anfängt zu trüben, so erhält man beim Erkalten eine prachtvolle, aus verfilzten, nahezu weissen Nadeln bestehende Krystallisation der reinen Thioverbindung. Durch nochmalige Krystallisation aus reinem Wasser werden lange vollkommen weisse Nadeln gewonnen.

Das Thioformanilid schmilzt bei 137.5°; allein es erleidet beim Schmelzen bereits eine partiale Zersetzung: die nahezu geruchlose Substanz entwickelt deutlich den Geruch des Isocyanphenyls, und gleichzeitig wird Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Das Thioformanilid spaltet sich also in die Verbindungen, aus denen es entstanden ist. Sein Verhalten zu Lösungsmitteln ergiebt sich aus der Beschreibung seiner Darstellungsweise. Bemerkenswerth ist die intensive und haftende Bitterkeit aller Lösungen. Noch verdient die Löslichkeit des Thiokörpers in kalter und selbst verdünnter Kalilauge und die unveränderte Ausfällung desselben aus dieser Lösung durch Säuren erwähnt zu werden; ein Verhalten, welches Stoff zum Nachdenken giebt. Löst man das Thioformanilid in heisser Kalilauge, so entsteht durch Säuren kein Niederschlag von unverändertem Thiokörper mehr. Die Lösung enthält nunmehr Schwefelwasserstoff und Ameisensäure in der Form von Kaliumsalzen neben freiem Anilin. Dieses Verhalten darf man bei der Darstellung des Thioformanilids nicht unberücksichtigt lassen. Solange freies Alkali vorhanden ist, können die Lösungen nicht ohne sehr erheblichen Verlust zum Sieden erhitzt werden.

Die Zusammensetzung der Thioverbindung ist durch Bildungs- und Zersetzungsweise des Körpers zur Genüge gegeben. Die Formel



ist aber auch durch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz festgestellt worden.

	Theorie.		Versuch. I.[1])	II.	III.	IV.
C_7	84	61.31	61.91	60.96	61.23	—
H_7	7	5.11	5.45	5.46	5.46	—
N	14	10.22	—	—	—	—
S	32	23.36	—	—	—	23.70
	137	100.00.				

Was die Beziehung des Thioformanilids zu dem isomeren Thiobenzamid anlangt, so braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass sie dieselbe ist, wie die zwischen den beiden Nitrilen, aus denen sie entstehen. Wenn man die beiden letzteren durch die Formeln

darstellt, so ist die Construction der denselben entsprechenden Thioverbindungen:

Diese Formeln deuten denn auch die Spaltungen der beiden Körper an. Während das Thiobenzamid durch Kochen mit den Alkalien in Schwefelwasserstoff, Benzoësäure (Phenylameisensäure) und Ammoniak zerlegt wird, liefert das Thioformanilid, wie bereits bemerkt wurde, Schwefelwasserstoff, Ameisensäure und Anilin (Phenylammoniak).

Ich beabsichtige, diese Untersuchung weiter fortzusetzen und hoffe demnächst im Stande zu sein, einerseits Mittheilungen über die Umbildungen des Thioformanilids zu machen, andererseits einige Thioformamide der übrigen Reihen zu beschreiben.

Correspondenzen.

285. H. Schiff, aus Turin, 19. Mai 1877.

Nach einer Mittheilung von Parodi und Mascazzini (Gazz. chim.) kann Zink, behufs quantitativer Bestimmung desselben, auf elektrolytischem Wege in compakter Form auf einem Platindraht ab-

[1]) Nur einmal umkrystallisirt.

geschieden werden, wenn das Metall sich als Sulfat in Lösung befindet und letztere einen Ueberschuss von Ammoniumacetat enthält. Eisen und Blei müssen zuerst aus der Lösung entfernt werden. Eine sehr geringe Menge von Blei befördere übrigens die compakte Abscheidung des Zinks. Die Versuche wurden direct mit Zinkerzen angestellt und die Resultate zeigten mit anderen, auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen, genügende Uebereinstimmung. Aus derselben Lösung kann zuerst das Kupfer und dann, nach Zusatz von Ammoniak und Essigsäure, das Zink elektrolytisch abgeschieden werden. — Nach vorläufigen Versuchen ist es den Verfassern auch gelungen, das Blei in compakter Form abzuscheiden wenn es, bei Gegenwart von essigsaurem Alkali, sich als Tartrat in alkalischer Lösung befindet. Weitere Mittheilungen hierüber werden in Aussicht gestellt.

Mittelst eines aus zwei dünnen Drähten bestehenden Zinkplatinelements wird das Kupfer aus sehr verdünnten Lösungen seiner Salze als schwärzlicher Ueberzug auf dem Platindraht abgeschieden. Setzt man den mit Wasser gewaschenen aber nicht getrockneten Ueberzug nach L. Cresti (Gazz. chim.) einige Augenblicke einem Gemenge von Bromwasserstoff- und Bromdampf aus, wie man es durch Zersetzung von Bromkalium mittelst mässig concentrirter Schwefelsäure erhält, so nimmt der Kupferüberzug eine tief violette Farbe an, welche namentlich dann zu erkennen ist, wenn man den Platindraht auf einer Porzellanplatte abstreicht. Verfasser hält die violette Flüssigkeit für eine Lösung von Kupferbromür in Bromwasserstoff. Die Reaction ist sehr empfindlich und es genügen einige Cc. einer ein Milliontheil Kupfer enthaltenen Lösung, wenn man das Zinkplatinelement zwölf Stunden lang einwirken lässt.

Nach Versuchen von Cossa und Pecile zersetzt sich das Fluormagnesium schon bei mittlerer Temperatur mit den Sulfaten des Aluminiums und Berylliums unter Bildung der Fluorüre dieser beiden Metalle.

G. Cugini (Gazz. chim.) hat einige Versuche mit dem auf frischen Schnittflächen sich blau färbenden *Boletus luridus* angestellt, namentlich in Bezug auf die Angabe von Phipson, jene Färbung beruhe auf der Bildung eines Anilinfarbstoffs. Versuche, welche mit dem ausgepressten sauren Saft angestellt wurden, ergaben auch nicht eine einzige Reaction, welche etwa auf einen Anilinfarbstoff hindeutete, wohl aber sprechen sie gegen das Vorhandensein von Anilin oder eines seiner blau gefärbten Derivate. — Ich hebe hervor, dass die Blaufärbung auch durch eine geringe Menge von Ammoniak hervorgerufen, durch einen Ueberschuss desselben aber wieder zerstört wird. Jodlösung bewirkt eine braungrüne Färbung des Saftes.

A. und G. de Negri, nach deren früheren Angabe der Farbstoff der Purpurschnecke Indigotin und Indigroth enthalten soll, haben

nun auch den blauen Farbstoff der *Velella limbosa* untersucht. Er verändert sich rasch nach dem Tode des Thieres, ist unlöslich in Aether, Choroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff, löst sich aber in Wasser zu einer beim Erhitzen gelb werdenden Flüssigkeit, welche durch Säuren roth, durch Alkalien amethystfarben gefärbt wird. Neutralisation des Alkohols durch eine Säure stellt die blaue Farbe nicht wieder her. Der Farbstoff sei gänzlich verschieden von demjenigen der Purpurschnecke und der Aplypsien und unterscheide sich auch spectroskopisch von jenen durch den Mangel jeglichen Absorptionsbandes.

Durch continuirliche Extraction mittelst kochenden Aethers haben Paternò und Oglialoro aus *Lecanora atra* eine gelbe, krystallinische Substanz und ein Harz ausgezogen, welches letztere durch kalten Aether entfernt wird. Durch Chloroform wird die krystallinische Substanz in zwei Antheile zerlegt. Der in kaltem Chloroform lösliche Antheil bildet gelbliche Krystalle, welche in Zusammensetzung und Verhalten mit der Usninsäure übereinstimmen, deren Schmelzpunkt aber, vielleicht in Folge irgend einer Verunreinigung zu nur 175⁰ statt 195⁰ gefunden wurde. — Der nur in heissem Chloroform lösliche Theil scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ab, welche sich in Benzol und in heissem Alkohol leicht lösen, bei 190⁰ schmelzen und eine der Formel $C_{19}H_{18}O_8$ entsprechende Zusammensetzung zeigen. Die als „Atranorsäure" bezeichnete Verbindung reagirt nicht auf Lakmus, verbindet sich aber mit den Alkalien zu leicht löslichen, gelben Salzen, deren Lösungen sich beim Erhitzen unter Zersetzung braun färben. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung auf 150⁰ entsteht ein in heissem Alkohol sehr löslicher, krystallinischer, bei 115⁰ schmelzender Körper, der noch nicht näher untersucht ist. Kochendes Anilin erzeugt ein bei 156⁰ schmelzendes krystallisirtes Derivat. — Auch aus Usninsäure werde durch Kochen mit überschüssigem Anilin ein bei 170⁰ schmelzendes Anilid erhalten.

Paternò und Oglialoro (Gazz. chim.) liessen auf in Aether vertheiltes Pikrotoxin Brom einwirken, bis die Flüssigkeit sich auch nach längerem Erwärmen nicht entfärbte. Es entsteht ein gelbliches Pulver, welches sich in heissem Alkohol löst und beim Erkalten der Lösung eine bromhaltige Substanz auskrystallisiren lässt, welche oberhalb 240⁰ sich ohne zu schmelzen zersetzt und deren Zusammensetzung der Formel $C_{15}H_{15}BrO_6$ (mit 21.5 pCt. Br) entspricht. In heissem Wasser ist dieser Körper fast unlöslich. — Der im Alkohol gelöst bleibende und auch in kochendem Wasser lösliche Körper schmilzt unter Zersetzung bei 246—248⁰, hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_7$ und besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure. Giebt man statt der früher von den Autoren für das Pikrotoxid vorgeschlagenen Formel demselben nunmehr die Formel $C_{15}H_{16}O_6$, so

hat man für Brompikrotoxid $C_{15} H_{15} BrO_6$ und für Pikrotoxidhydrat $C_{15} H_{16} O_6, H_2 O$ entsprechend den beiden oben beschriebenen Verbindungen. Lässt man Pikrotoxidhydrat eine Stunde lang mit Acetylchlorür kochen, so entweicht Chlorwasserstoff, und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chlorürs bleibt eine harzige Masse, welche mit kochendem Alkohol behandelt, eine Substanz von den Eigenschaften des Pikrotoxids zurücklässt, während aus der Lösung beim Erkalten glänzende Blättchen eines bei 202° schmelzenden Diacetylderivats des Pikrotoxidhydrats $(C_{15} H_{16} (C_2 H_3 O)_2 O_7$ auskrystallisiren. Die bei der Bereitung des Pikrotoxids, mittelst Einwirkung von Salzsäure auf in Aether suspendirtes Pikrotoxin, in der ätherischen Lösung verbleibende Substanz scheint ebenralls Pikrotoxidhydrat zu sein. — Bei Einwirkung von Brom auf eine heiss gesättigte wässrige Pikrotoxinlösung entstehen dieselben zwei Produkte, welche aus der Suspension in Aether erhalten wurden. Aus der vom ausgeschiedenen Bromderivat heiss abfiltrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das Pikrotoxidhydrat.

An den südwestlich von Padua sich hinziehenden Euganeischen Hügeln entspringen mehrere Thermalquellen, von welchen die nördlich gelegenen eine Temperatur von 30—40°, die südlicheren eine solche von 80—90° zeigen. G. Bizio theilt die Analyse von fünf dieser Quellen mit; es ergaben dieselben nichts besonders Bemerkenswerthes, oder etwa die medizinischen Wirkungen dieser Quellen Erklärendes. Geringe Mengen von Brom, Jod, Lithium und von Borsäure wurden nachgewiesen. Die Wasser besitzen schwach bituminösen Geruch und bei der Analyse zweier Quellengase wurden 3.3 und 11.9 Volumprocente Kohlenwasserstoff (als Methan berechnet) gefunden, während die Kohlensäure etwa $\frac{1}{3}$ mehr beträgt. Auch die Analyse eines zu Schlammbädern dienenden Absatzes wird mitgetheilt.

---

286. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 12./24. Mai 1877.

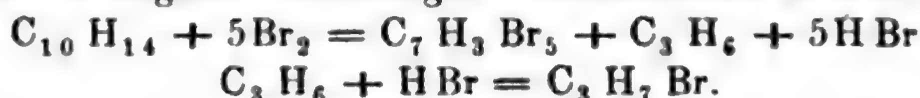
Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 5./17. Mai 1877.

Hr. A. Butlerow berichtet 1) für Hrn. G. Gustavson über Fortsetzung der in der vorigen Correspondenz besprochenen Untersuchungen, welche die Einwirkung von Aluminiumbromid haltigem Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe zum Gegenstande haben. Cymol (aus der Fabrik von Kahlbaum; Siedep. 174—175°) zerfällt, wenn es zum überschüssigen Brom, in welchem etwas Aluminiumbromid gelöst ist, bei 0° hinzugesetzt wird, gemäss der Gleichung:

$$C_{10} H_{14} + 5Br_2 = C_3 H_7 Br + C_7 H_3 Br_5 + 4HBr$$

in Pentabromtoluol (krystallisirt aus warmem Benzol in langen

elastischen Nadeln; schmilzt bei 282—283° und sublimirt in krystallinischen Formen, welche denen des $C_6 Br_6$ sehr ähneln) und Isopropylbromür. Die Reaction verläuft quantitativ[1]) und kann, nach der Ansicht des Autors, auf zweierlei Weise interpretirt werden. Setzt man voraus, dass das zu diesen Untersuchungen dienende Cymol Isopropyltoluol ist, so wird sein Zerfallen in Pentabromtoluol und Isopropylbromür leicht begreiflich. Wenn man aber der sehr verbreiteten Ansicht über die Structur des Cymols, nach welcher dasselbe die Primärpropylverbindung sein soll, beipflichtet, so kann der Zersetzungsprocess durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



$$C_{10} H_{14} + 5 Br_2 = C_7 H_3 Br_5 + C_3 H_6 + 5 H Br$$
$$C_3 H_6 + H Br = C_3 H_7 Br.$$

Diese letzte Auffassungsweise stützt sich zwar auf einige Analogien, nämlich auf die Zersetzung des Pentachlorthymols durch Hitze in Propylen und eine Verbindung von der Zusammensetzung des Tetrachlorkresols und des Thymols beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, in Propylen und den Phosphorsäureester des Metakresols, aber es muss darauf Rücksicht genommen werden, dass, während diese Zersetzungsprocesse bei hoher Temperatur vor sich gehen, die Entstehung von Pentabromtoluol und Isopropylbromür aus Cymol bei 0° stattfindet und dass dabei $C_3 H_6 Br_2$ nicht gebildet wird, obwohl freies Brom zugegen ist. Hr. Gustavson hofft durch weiteres Studium die besprochene Reaction aufzuklären und spricht die Absicht aus, Terpene und Cymole verschiedenen Ursprungs der Einwirkung des Broms mit Aluminiumbromid zu unterwerfen.

2) für die HH. Flawitzky und P. Kriloff über Valerylene aus den Amylenen des Gährungsamylalkohols. Ebenso wie Hr. Eltekoff, dessen Versuchsergebnisse ihnen nicht bekannt sein konnten, haben diese Herren aus dem Gemisch der Pentylene, welche das Gährungsamyljodür liefert, indem sie die Bromverbindungen derselben mit alkoholischer Kalilauge auf einem Wasserbade in mit einem Rückflusskühler versehenem Kolben erwärmten, das Isopropylacetylen von Bruylants erhalten. Nach ihren Beobachtungen liegt der Siedepunkt des letzteren bei 28—30° und nicht bei 35°, wie Bruylants und Eltekoff angeben. Trimethylaethylenbromür liefert unter den gleichen Bedingungen hauptsächlich Monobromamylen und nur in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff, der weder Silber-, noch Kupferverbindungen zu bilden vermag. Dieses Valerylen siedet beinahe um 10° niedriger, als das bei 44° siedende Valerylen von Reboul.

Hr. W. Markownikoff theilt Näheres über das Anhydrid der

[1]) 7 Gr. Cymol mit 70 Gr. Br. behandelt, lieferten 24.8 Pentabromtoluol (die Theorie verlangt 25.3 Gr.) und 4 Gr. $C_3 H_7 Br$ (Theorie 6.4); 8 Gr. Cymol zu 60 Gr. Br. hinzugesetzt, gaben 27.5 (statt 29) Pentabromtoluol und 4.5 (statt 7.5) Isopropylbromür.

normalen Pyroweinsäure mit. Die ergiebigste Darstellungsweise desselben beruht auf der Einwirkung einer ätherischen Chloracetyllösung auf pyroweinsaures Silber. Die Reaction geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; um sich aber in der Erschöpfung derselben zu überzeugen, wurde das Reactionsgemisch zuletzt erwärmt. Die Reindarstellung des Anhydrids ist sehr mühsam, da es verschiedene Lösungsmittel sehr hartnäckig zurückhält. So geht es z. B. mit Essigsäureanhydrid in eine Verbindung ein, welche in zolllangen Nadeln krystallisirt. In reinem Zustande stellt das Anhydrid weisse, dünne Nadeln vor; ist leicht in Essigsäureanhydrid, schwer in kaltem Aether, etwas leichter in siedendem löslich; wird vom absoluten Alkohol bei gelindem Erwärmen leicht aufgenommen und scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung unverändert aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 56—57°. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu einer trüben, amorphen Masse, welche bei 36° schmilzt; bringt man aber einen Krystall des Anhydrids mit ihr in Berührung, so entsteht eine strahlig krystallinische Masse von dem ursprünglichen Schmelzpunkt. In kaltem Wasser löst sich das Anhydrid langsam auf; beim Erwärmen schmilzt es zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche in dem Wasser untersinkt und dann leicht in Lösung übergeht. Beim Erwärmen entwickelt es weisse Dämpfe und siedet, unter theilweiser Zersetzung, zwischen 282—287°. Wird es längere Zeit mit absolutem Alkohol in Berührung gelassen, so entsteht das saure pyroweinsaure Aethyl, ein dickflüssiges, sauer reagirendes Liquidum, welches in Wasser unlöslich ist. Das Anhydrid kann auch aus der Säure direct, aber nicht in reinem Zustande, erhalten werden. Wird die normale Brenzweinsäure schnell und stark erhitzt, so geht sie bei circa 290° [1]) scheinbar unverändert über. Bei einer langsamen Rectification zeigt sie aber ein anderes Verhalten. Erhitzt man sie vorsichtig, so geht bei 220° Wasser über, bei 275° beginnt das Destillat zu erstarren und bei verstärktem Feuer destillirt beinahe die Hälfte der ursprünglichen Quantität zwischen 282—285° über. Bei zwei darauf folgenden Rectificationen kochte die Flüssigkeit bei 280° auf und ging grösstentheils gegen 289° über. Das Destillat, dessen Schmelzpunkt in verschiedenen Fällen zwischen 80 und 85° schwankt, erwies sich als ein Gemenge der Säure mit dem Anhydride. Nicht bessere Resultate lieferte eine Rectification der Säure über P_2O_5: zu Anfang der Destillation ging beinahe reines Wasser und erst am Ende bei sehr starkem Erhitzen etwas Anhydrid über.

Hr. W. Markownikoff verliest eine vorläufige Notiz über zwei in seinem Laboratorium unternommene Arbeiten:

---

[1]) Hr. Markownikoff bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass die frühere Angabe des Siedepunkts 215° (diese Berichte IX, 1440) auf einer falschen Beobachtung beruht und dass alle im Laufe dieser Untersuchung ausgeführten Siedepunktsbestimmungen nur als annähernde angesehen werden müssen.

1) Nach den Untersuchungen des Hrn. Krestownikoff wird das salzsaure Acrolein von Geuther durch Salpetersäure zu β-Chlorpropionsäure oxydirt und ist daher nichts anderes, als der dieser Säure entsprechende Aldehyd. Hr. Krestownikoff hofft, diese Säure werde sich als ein vortheilhaftes Material zur Darstellung der Acrylsäure, welche er hinsichtlich ihrer Polymerisationsfähigkeit studiren will, erweisen.

2) Hr. Woronzoff hat die Dipropoxalsäure, in der Absicht ihre Zersetzungsprodukte kennen zu lernen, dargestellt.

Hr. M. Kaschirsky macht eine vorläufige Mittheilung über Einwirkung einiger Metalloxide auf Glycolchlorhydrin. Nach seiner Ansicht weisen viele Reactionen auf die Möglichkeit einer Isomerisation der Alkylenoxyde in die entsprechenden Aldehyde und Ketone hin. Darin glaubt er z. B. die Ursache der Aldehydentstehung in der bekannten Reaction Wurtz's, welche in der Enwirkung von $ZnCl_2$ auf Aethylen und Propylenglycol besteht, suchen zu müssen. Nach einem vergeblichen Streben die Bedingungen einer directen Isomerisation des Aethylenoxyds aufzufinden, ging Hr. Kaschirsky zu dem Studium des Verhaltens verschiedener Metalloxyde gegenüber dem $C_2H_4(OH)Cl$ über. Dabei stellte es sich heraus, dass eine Destillation des Glycolchlorhydrins über ZnO und PbO Acetaldehyd liefert. Die Reaction verläuft äusserst schwer und wird unter diesen Bedingungen bei weitem nicht erschöpft. Von der Voraussetzung ausgehend, die hier statt habende Aldehydentstehung werde nicht sowohl durch die Natur der Oxyde, als vielmehr durch die hohe Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, bedingt, liess Hr. Kaschirsky $C_2H_4(OH)Cl$ auf KHO bei 160—180° einwirken. Der Versuch lehrte aber, dass in diesem Falle ausschliesslich Aethylenoxyd entsteht, so dass die Lösung dieses Problems bis auf neue Experimente, welche der Autor auszuführen gedenkt, verschoben werden muss.

Hr. Lissenko interpretirt die Erscheinungen der Wärmeentwickelung bei der Methanbildung und der Wärmeabsorption bei der Entstehung von Aethylen und Acetylen durch die Betrachtung, dass mit wachsender Anzahl der Kohlenatomen in Molekülen deren Wasserstoffgehalt gleich bleibt (CH_4, C_2H_4, $2[C_2H_2]$), die Wärmemenge, welche auf die Disgregation des Kohlenstoffes verwendet wird, zunehmen muss. Hieraus folge, dass Methan und die anderen gesättigten Kohlenwasserstoffe, als solche, bei deren Entstehung Wärme frei wird, bei der Verbrennung weniger Wärme entwickeln müssen, als die Elemente, aus welchen sie zusammengesetzt sind, in freiem Zustande, oder mit anderen Worten, dass das berechnete Wärmeentwickelungsvermögen derselben grösser sein muss, als das, welches beobachtet wird; während bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen das Umgekehrte statthaben muss. Da nun die Experimente Deville's dar-

thun, dass das wirkliche Wärmeentwickelungsvermögen verschiedener Sorten des Mineralöls geringer als das berechnete ist, so folgt hieraus, nach der Ansicht des Hrn. Lissenko, dass das Mineralöl aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n}, welchen in einigen Fällen (Mineralöl aus Baku), der Sättigung sehr nahe stehende ungesättigte Kohlenwasserstoffe möglicher Weise beigemengt sein können, zusammengesetzt ist.

Hr. Borodin zeigt eine Modification seines Apparats zur Bestimmung von Harnstoff (diese Berichte IX, 1029) vor.

Hr. N. Sokoloff hat beobachtet, dass bei der Oxydation der Körpertheile auf nassem Wege die organischen Substanzen nicht vollständig zerstört werden und einen Theil des gesuchten Giftes zurückhalten. Deshalb sei es bei quantitativen Giftbestimmungen in Vergiftungsfällen rathsam, nach dem Behandeln der Eingeweide mit ClO_3K und HCl, die Flüssigkeit einzudampfen und den trockenen Rückstand mit Salpeter oder ClO_3K vorsichtig zu glühen.

Hr. N. Menschutkin giebt für Hrn. Kern eine neue Bestimmungsmethode von Mangan in manganhaltigen Eisenerzen.

287. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 187, Heft 1).

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg:

38. Bonné, Julius. Ueber Benzoylacetessigester. S. 1.
39. Ehrlich, Franz Louis. Ueber Benzylacetessigester. S. 11.
40. Zeidler, Franz. Ueber Allylacetessigester und seine Derivate. S. 30.

Horstmann, A. Ueber ein Dissociationsproblem. S. 48.

Perrenoud, P. Ueber Metanetholcampher (erste Mittheilung). S. 68.

Derselbe. Modification der V. Meyer'schen Methode zur Dampfdichtebestimmung bei niedriegeren Temperaturen. S. 77.

Untersuchungen über einige Harnsedimente, mitgetheilt von B. Tollens:

I. Stein, C. Ueber Sedimente von Phosphaten in alkalischem Harn. S. 79.
II. Niemann, A. Beiträge zur Lehre von der Cystinurie beim Menschen. S. 101.

Claesson, Peter. Ueber Thioglycolsäure. S. 113.

Lieben, Ad. und Janecek, G. Ueber normalen Hexylalkohol und normale Oenanthylsäure. S. 126.

II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 224, Heft 3.)

Michaëlis, W. Zur Werthstellung des Cementes. (Fortsetzung.) S. 287.

Godfrey und Howson's Pudelofen. S. 292.

Fischer, Ferd. Büssing's Trockenapparat für Bleiweiss. S. 293.

Capitaine, F. Continuirlicher Schmelzofen für chemische und metallurgische Zwecke. S. 295.

Baye's Waschapparat für Phosphate. S. 297.

III. Journal für praktische Chemie.

(Bd. 15, Heft 6 u. 7.)

IV. Bulletin de la Société chimique de Paris.

T. XXVII, No. 10.

V. Comptes rendus.

No. 20 und 21.

Rosenstiehl, A. Recherches sur la pseudopurpurine; suite des recherches sur les matières colorantes de la garance. P. 1092.
Sainte-Claire Deville, H. Sur la loi de volumes de Gay-Lussac. P. 1109.
Lorin. L'acide oxalique déshydraté peut servir à caractériser les alcools polyatomiques; fonctions chimiques de l'inosite. P. 1136.
Vincent, C. Décomposition du chlorhydrate de triméthylamine par la chaleur. P. 1139.
Louguinine, W. Étude thermochimique sur l'aniline et quelques autres corps du même groupe. P. 1159.
Yvon. Sur les azotates de bismuth. P. 1161.
Caldron, L. Sur les propriétes de la résorcine; volumes moléculaires. P. 1164.
Hayem, G. Des caractères anatomiques du sang chez le nouveau-né pendant les premiers jours de la vie. P. 1166.
Fleury, G. Procédé propre à l'évaluation de l'alcool dans les liquides. P. 1169.

VI. Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

Bd. IX. No. 4.

Ley, N. Ueber die Oxydation der secundären Oxysäuren der Glycolreihe. S. 127.
Wischnegradsky, A. Ueber die Isomerie der sich vom Gährungsamylalkohol ableitenden Amylene. S. 150.
Eltekoff, A. Ueber die Umwandlungen der Isobutylenäther. S. 163.
Iwanoff, J. Einwirkung von Chlorlithium. Lösung auf Ackererde. S. 177.
Wreden, J. und Znatowitsch, B. Ueber das Octohydronaphtalin und das Hexahydronaphtalin. S. 182.
Cech, C. Ueber die Einwirkung von Toluidin und von Aethylamin auf Chloralhydrat. S. 186.

VII. Bulletin de la Société industrielle de Rouen.

(No. 2. Mars et Avril 1877.)

Perrey. Note sur l'essai des Manganèses. P. 104.
Lamy, F. Note sur le verdissage du Noir d'aniline. P. 112.
Dépierre, J. Note sur un enlevage colorant. P. 121.
Marchand, Augustin Le. Note sur la Garniérite (Minerai de nickel de la Nouvelle-Callédonie). P. 132.
Glanzmann, R. Rapport sur le „Noir d'aniline soluble“ de M. Collin. P. 137.
Hommey. Note sur le „Noir d'aniline soluble“ de M. Collin. P. 142.
Goppelsroeder, Frédéric. Mémoire sur la réduction du Noir d'aniline et sur son changement en colorant rose fluorescent. P. 144.
Witz, G. Notes sur le Noir d'aniline: II. Développement du Noir d'aniline pour l'impression observé au microscope. — III. Hypothèses sur le mode d'action du vanadium sur les chlorates dans la production du Noir d'aniline. P. 159.

VIII. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1877 (No. 17—20).

Lipken. Kupferbergbau in Chile.
Percy. Verhalten fossiler Brennstoffe gegen Reagentien.
Wärmeeffecte verschiedener Substanzen.
Colladon. Der Gesteinsbohrmaschinenbetrieb beim Durchhieb des St. Gotthard-Tunnels.
Thum. Zinkgewinnung im Schachtofen.
Lacretelle. Ueber Abschätzung von Kohlengruben.
Hunt. Grossbritanniens Montanproduction im Jahre 1875.
Durchschlag des Rothschönberger Stollens in Freiberg.
Neuerburg. Schrambohrmaschine.
Preussens Berg- und Salzwerksproduction im Jahre 1876.

Notizen. Geh. Bergrath Koch zu Clausthal †. Die Betz'sche Walzdraht-Reinigungsmaschine. Seyberth, Verbesserung des Orsat'schen Apparates. Oberschlesiens Hohofenbetrieb im Jahre 1876. Henning's und Reinhardt's chemisch-technische Präparate. Bleichsteiner, über Bessemerhütten-Anlagen. Cementkitt von Fuchs. Hörhager's patentirter Gichtenvorwärmherd für Hohöfen. Dürre, über Bicheroux' Puddelöfen. Langley, über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Stahls. Wöhler, Trennung des Arsens von Kobalt und Nickel. Schweitzer, über das spec. Gew. des Bleies. Reines Zink zur Wasserstoffentwickelung. Winkler, Herstellung rauchender Schwefelsäure aus englischer. Wolters, Studien über die Darstellung von Weisseisen aus Luxemburger Minette. Das Biegen der Metallröhren. Californiens Quecksilberproduction. Siemens, Geschwindigkeit des electrischen Stromes.

Besprechungen. B. Kerl, die neuesten Fortschritte der Löthrohrprobirkunst. Clausthal 1877. B. Kerl, Repertorium der technischen Literatur von 1869 bis 1873, dritte Lieferung. Rühlmann, allgemeine Maschinenlehre, Bd. 2. Eichenauer, die Seilscheibengerüste der Bergwerks-Förderanlagen. Strippelmann, die Tiefbohrtechnik im Dienste des Bergbaues und der Eisenbahn-Technik. Kupelwieser, das Hüttenwesen mit besonderer Berücksichtigung des Eisenhüttenwesens in den Vereinigten Staaten Amerikas. Statistisches Jahrbuch des k. k. Ackerbau-Ministeriums für 1875, Heft 4. Geisenheimer, die Preussischen Fachschulen.

Inhaltsangaben. Iron, the Journal of science, metals and manufacture. Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft in Leipzig. Althans, das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Philadelphia. Zeitschrift für das Preussische Berg-, Hütten- und Salinenwesen. Zeitschrift des Berg- und Hüttenmännischen Vereins für Steyermark und Kärnthen. Zeitschrift für Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie. Mineralogische Mittheilungen von Tschermak. Revue universelle. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie von Leonhard und Geinitz.

Referate. Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch der k. k. Berg-Akademien zu Leoben und Pribram u. s. w.

Berichtigungen.

Heft 8,	Seite 741,	Zeile 13	v. o.	lies: „van Nuys“ statt „von Nuys“.
-	- 741,	- 20	v. o.	lies: „Tykociner“ statt „Typkociner“.
-	- 742,	- 2	v. u.	lies: „$C < 4x$“ statt „$C > 4x$“.
-	- 743,	- 3	v. o.	lies: „$C < 4x$“ statt „$C > 4x$“.
-	- 743,	- 10	v. o.	lies: „alle Atome wird“ statt „alle wird“.
-	- 743,	- 14	v. o.	lies: „Ersetzbarkeit“ statt „Zersetzbarkeit“.
-	- 743,	- 2	v. u.	lies: „bethätigt“ statt „bestätigt“.
-	- 743,	- 10	v. u.	lies: „$2X + Y - NO$“ statt „$2X + YNO$“.
-	- 799,	- 3	v. u.	lies: „eben“ statt „oben“.
-	- 805,	- 9	v. o.	lies: „Perchloraethan“ statt „Perchlormethan“.
-	- 805,	- 4	v. u.	lies: „bromärmere“ statt „bromreichere“.
-	- 806,	- 9	v. o.	lies: „Kohlendioxyd“ statt „Kohlenoxyd“.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Juni 1877.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 11. Juni 1877.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr Martius theilt mit, dass die Collectiv-Ausstellung der chemischen Fabrikanten Deutschlands in Philadelphia auch in ihrer Gesammtheit prämiirt worden sei, und dass das Comité dieser Collectiv-Ausstellung, welches sich demnächst auflösen werde, beschlossen habe, Diplom und Medaille der Bibliothek der Gesellschaft zur Aufbewahrung zu übergeben.

Der Vorsitzende bemerkt, dass der Vorstand der Gesellschaft, dem diese Angelegenheit zunächst vorzulegen sei, auf das Anerbieten des Ausstellungs-Comités voraussichtlich dankend eingehen werde.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Franz Möves, Prinzen-Str. 79,
Lewis M. Norton, NW., Georgen-Str. 34—36,
Dr. Erich Jacobs, SW., Linden-Str. 19, I, } Berlin;
C. Ventura, Analyt. Laborat. Polytechnicum, Zürich;
Heinrich Siepmann,
Carl Haverbeck,
Reinhard Weiss,
Theodor Schnutz,
Franz Graeff,
Philipp Andreae,
Franz Calliess,
Fritz Poppe, } Chem. Univ.-Laborat., Freiburg i. Br.;
G. Krausser, Stockum b. Düsseldorf;
F. Salathe, per Adr.: Pension Merz, Oberstrass b. Zürich;
E. S. Hart,
Dr. A. D. Lawrie,
Dr. Lyman B. Hall,
Dr. Harmon N. Morse, Assistent, } John Hopkin's University Baltimore, Mas. U. S. A.;
Prof. Eben N. Horsford, Cambridge Mas. U. S. A.;
Dr. Edgar F. Smith, Assistent am Laboratorium der Universität Pensylvania, Philadelphia U. S. A.;
Dr. Hugo Schultze, Professor und Director der landwirthschaftlichen Versuchsstation Braunschweig;
Willy Borchers,
Otto Krüger,
Albert Prelle,
Georg Heiner, } Chem. Univ.-Laborat., Erlangen;

G. Spiess, Secretair der Kaiserl. Leop. Carol. Deutsch. Akademie der Naturforscher, Dresden;

Dr. Knublauch, Chemiker der Gas- und Wasserwerke, Cöln.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

G. A. Burkhardt, Neukirch, Egnach Thurgau (durch C. Liebermann und V. Meyer);

Carl Seubert, Assistent, Chem. Laborat. Polytechnicum, Carlsruhe (durch W. Kelbe und C. Hensgen);

Dr. Gustav Wolffhügel, Privatdocent und Assistent am hygienischen Institut, München (durch E. Fischer und E. Hepp);

Bohuslav Brauner,
Herm. Rüdiger, Magister der Pharmacie,
Dr. O. Völker,
} Chem. Univ.-Laborat., Prag (durch E. Linnemann und H. Wichelhaus);

Ludwig Schultze, Berlin, Chaussee-Str. 3, II (durch Eug. Sell und B. Proskauer);

Dr. Richard Wagner,
Dr. D. Plate,
} Assistenten am agriculturchemischen Laboratorium, Kiel (durch A. Emmerling und C. Liebermann);

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Wischnegradski, A. Ueber verschiedene Amylene und Amylalkohole. St. Petersburg 1877. Sep.-Abdr. (Vom Verf.).
Christiani, A. Ueber irreciproke Leitung elektrischer Ströme, nebst einem Excurse: Das Potential zweier Spiralen. Berlin 1876. (Vom Verf.)
Allgemeine Chemikerzeitung, No. 23.
Der Naturforscher, No. 22.
Polytechnisches Notizblatt, No. 10, 11.

Im Austausch:

Chemisches Centralblatt, No. 21, 22, 23.
Deutsche Industriezeitung, No. 22, 23.
Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie, XV. Jahrg., Maiheft; nebst Beilagen: „Der Rathgeber in Feld, Stall und Haus“ und „Der Marktbericht“.
American Chemist, Vol. VII, No. 9.
Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 11.
Chemical News, No. 914, 915.
Gazzetta chimica italiana, fasc. VI.
Journal of the Chemical Society, May.
Le Moniteur scientifique, Juin.
Revue scientifique, No. 49, 50.

Durch Kauf:

Comptes rendus, No. 22.

Der Schriftführer: Eug. Sell. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

288. Eduard Linnemann: Ueber das Unvermögen des Propylens, sich mit Wasser zu verbinden.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im Jahre 1867 untersuchte A. Siersch[1]) im Lemberger Universitäts-Laboratorium die Zersetzungsprodukte, welche beim Kochen einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Normalpropylamin gebildet werden.

Siersch beobachtete das Auftreten von Stickgas, die Bildung einer stickstoffhaltigen Substanz (Nitrosodipropylamin) und die Entstehung eines alkoholischen Körpers. Aus der entwässerten alkoholischen Flüssigkeit konnte nach wiederholter Destillation etwa die Hälfte als bei 81—85° C. siedend erhalten werden, etwa ein Viertel ging bei 89—96° über.

Den bei 81—85° C. siedenden Alkohol erkannte Siersch als „Isopropylalkohol".

Für die bei 89—96° C. destillirenden Antheile konnte Siersch nur feststellen, dass die Zusammensetzung der daraus erhaltenen Derivate, Jodür und Acetat, nicht viel von der Zusammensetzung der Propylverbindungen verschieden war und dass der aus dem Acetate regenerirte Alkohol bei der Oxydation noch Aceton lieferte.

Zwei Jahre später sprach Fittig[2]) die Vermuthung aus, der von Siersch beschriebene, bei 81—85° C. siedende Isopropylalkohol sei wohl nichts Anderes gewesen, als ein Gemenge von Aethylalkohol und normalem Propylalkohol.

Indem ich auf die Unvereinbarkeit der Vermuthung Fittig's mit den von Siersch beobachteten Thatsachen hinwies[3]), hob ich in's Besondere hervor, dass, die Vermuthung Fittig's als richtig vorausgesetzt, das bei 81—85° C. siedende Reactionsprodukt bei Oxydation mit Chromsäure Aldehyde und dann Essigsäure und Propionsäure hätte liefern sollen, während Siersch als Oxydationsprodukt gerade dieses Theiles ausdrücklich das „Aceton" namhaft macht, und ich war in der Lage, durch neuerliche Prüfung der noch vorhandenen Präparate die Angaben Siersch's zu bestätigen und nochmals hervorzuheben, dass bei Oxydation des von Siersch abgeschiedenen Isopropylalkohols kein Aldehydgeruch wahrnehmbar war.

So hatte sich bei der damaligen Sachlage das Interesse von allen Reactionsprodukten, welche bei der Zersetzung des salpetrigsauren

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIV.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIX, 318.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXL, 370.

Normalpropylamins entstehen, ausschliesslich auf die niedriger siedenden Antheile des entstehenden Alkohols concentrirt, und als ich im Jahre 1870 in der Lage war, etwas grössere Mengen von Normalpropylamin dieser Zersetzung zu unterwerfen, konnte ich kein anderes Ziel vor Augen haben, als den hierbei sich bildenden Isopropylalkohol möglichst vollständig und rein abzuscheiden und von den höher siedenden Antheilen zu trennen.

Dass ich diese höher siedenden Antheile des alkoholischen Reactionsproduktes für den mittlerweile besser bekannt gewordenen normalen Propylalkohol hielt, geht nicht nur aus einer hierauf bezüglichen Aeusserung, sondern auch daraus hervor, dass sich der von mir eingeschlagene Weg zur Reindarstellung des Isopropylalkohols auf das von mir aufgefundene verschiedene Verhalten des primären und secundären Propylchlorids gegen Wasser stützte [1]).

Vor Kurzem nun haben V. Meyer und Fr. Forster [2]) die erwähnte Zersetzung des salpetrigsauren Normalpropylamins von Neuem untersucht. Sie fanden als Reactionsprodukte „Isopropylalkohol, normalen Propylalkohol, Nitrosodipropylamin, Stickgas und Propylen“.

Die Bildung von Isopropylalkohol ist also durch diese Versuche abermals bestätigt. Neu aufgefunden und weder von Siersch noch von mir beobachtet ist das bei dieser Reaction entstehende Propylen. Eine thatsächliche Differenz bei meinen Versuchen und den Versuchen von Meyer und Forster scheint nur in Bezug auf das relative Verhältniss der beiden Propylalkohole bestanden zu haben.

Während V. Meyer und Forster bei ihren Versuchen zu dem Schlusse kamen, dass auf drei Theile Isopropylalkohol zwei Theile normaler Propylalkohol vorhanden waren, erschienen in meinen Versuchen die Destillationsrückstände des Jodürs und des Chlorürs, so wie der in Wasser unlösliche Antheil des Chlorürs, kurz die vorhandenen normalen Propylverbindungen, nur als geringe Mengen secundärer Reactionsprodukte, die ohne Bedenken beseitigt werden konnten. Auch Siersch's Angaben werden ohne Schwierigkeit und ohne Widerspruch mit späteren Angaben verständlich, wenn die Annahme gemacht wird, er habe eine Mischung von viel Isopropylalkohol mit nur wenig normalem Propylalkohol unter Händen gehabt.

Ganz kürzlich haben V. Meyer, J. Barbieri und F. Forster [3]) auch die Zersetzung des salpetrigsauren Normalbutylamins, welche ich gemeinschaftlich mit V. v. Zotta im Jahre 1869 verfolgt habe, mit grösseren Mengen von Material wie wir in gleich eingehender und

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXI, 49.
[2]) Diese Berichte IX, 535.
[3]) Diese Berichte X, 130.

umsichtiger Weise studirt und gefunden, dass die Reaction genau wie beim Normalpropylamin verläuft, nämlich Butylen, Normalbutylalkohol, secundärer Butylalkohol, Stickstoff, Wasser und Nitrosodibutylamin entsteht.

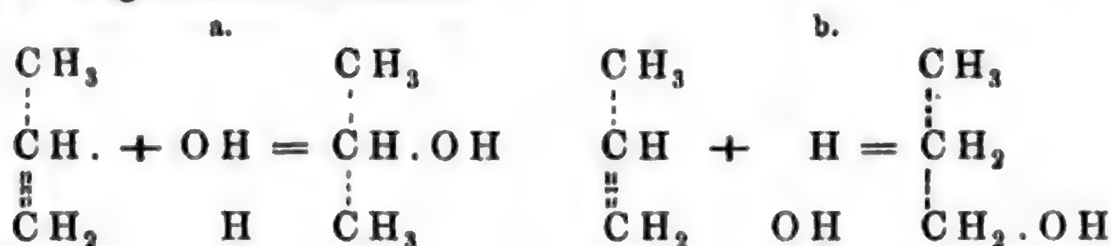
Meyer legt auf das Auftreten von Propylen und Butylen bei diesen Reactionen grosses Gewicht; denn der Bildung dieser Kohlenwasserstoffe können die secundären Alkohole ihre Bildung verdanken, falls nachträglich eine Vereinigung der Kohlenwasserstoffe mit Wasser stattfindet.

Diese Erklärung macht zwei seither durch Nichts bewiesene Voraussetzungen.

Erstens muss angenommen werden, dass sich das Wasser mit Propylen verbinden könne und zweitens, dass das Additionsprodukt Isopropylalkohol sei.

Dass sich das Propylen mit Molekülen von ausgesprochenem sauren Charakter, mit den Haloidwasserstoffsäuren auch mit Schwefelsäure vereinigt und dass hierbei Isopropylderivate entstehen, ist allerdings lange bekannt, dass es sich aber auch mit Wasser vereinigen könne, ist seither nicht festgestellt.

Ferner ist dann auch wohl zu bedenken, dass für diesen Fall zwei Möglichkeiten bestehen:



und dass es in Vorhinein durchaus fraglich erscheint, in welcher Weise das neutrale Molekül des Wassers sich anlagert, ob der eine oder der andere, ob nicht beide Fälle eintreten?

Es schien mir deshalb vor Allem wichtig, zur Beurtheilung dieser Fragen positive Anhaltspunkte über das Verhalten von Propylen gegen Wasser in höherer Temperatur zu gewinnen.

Ich versuchte zunächst, Propylen in Gegenwart von Wasser bei der Temperatur des kochenden Wasserbades nasciren zu lassen. In der That wird reines Propylenbromid durch gut angeätztes Zink bei Gegenwart von Wasser auch ohne vorherigen Zusatz von Säuren im kochenden Wasserbade rasch in Propylen umgewandelt. Hierbei bildet sich keine nachweisbare Menge von Propylwasserstoff, wohl aber gleichzeitig eine reichliche Menge Wasserstoff. Der Wasserstoff verdankt seine Entstehung einer Wechselwirkung zwischen Bromzink und Wasser. Es bildet sich ausscheidendes Zinkoxyd und Bromwasserstoffsäure, die ihrerseits in Berührung mit Zink unter Wasserstoffentwickelung von Neuem Bromzink entstehen lässt. Dieser Vorgang

wiederholt sich, so dass eine kleine Menge Bromzink eine beträchtliche Menge Wasserstoff zu entwickeln vermag.

Als ich beispielsweise 160 Gr. gewöhnliches, käufliches, granulirtes Zink, welches zuvor gut angeätzt, gewaschen und getrocknet worden, mit 100 Gr. Wasser und 1.5 Gr. $ZnBr_2$ im Wasserbade erhitzte, waren im Verlaufe von vier Stunden 729 Cc. Wasserstoffgas erhalten worden. Nun hatte die Gasentwickelung allerdings fast aufgehört, da die grosse Menge indessen gebildeten Zinkoxyds die Bromwasserstoffsäure offenbar dauernd zu binden vermochte.

Diese Versuche lehrten aber auch, dass, falls das so erzeugte Gas auf einen Gehalt an Propylen mittelst Brom geprüft werden soll, ein arsenfreies, reines Zink in Anwendung kommen muss, da das aus unreinem, arsenhaltigen Zink auf diese Weise bereitete Wasserstoffgas beträchtliche Mengen von durch Brom absorbirbaren Antheilen enthält. So wurden aus den oben erhaltenen 729 Cc. Wasserstoffgas durch Brom 33 Cc. verschluckt.

Um die aus einer gegebenen Menge Propylenbromid bei Gegenwart von Wasser und Zink frei werdende Menge Propylen kennen zu lernen, wurde der folgende kleine Apparat benutzt. Ein Glaskolben mit rundem Bauche und kurzem Halse, von etwa 180 Cc. Inhalt trug einen doppelt durchbohrten, gut schliessenden Kautschukstöpsel, durch dessen eine Bohrung eine mit Geissler'schem Glashahn versehene Glasröhre einmündete. Diese Röhre diente dem Zwecke, nach Beendigung des Versuches, die im Apparate gebliebenen Gase mittelst Wasserdruck noch in die Messröhren zu treiben. Die andere Bohrung des Stöpsels nahm die Gasentbindungsröhre auf, welche zunächst auf eine Länge von ca. 20 Cm. mit einem senkrecht stehenden Kühler umgeben war, dann sich in eine kleine, mit etwas Wasser gefüllte Waschflasche verlor und von hier aus in die Quecksilberwanne mündete. Der Kolben wurde mit etwa 160 Gr. gut angeätztem, arsenfreien, im Wasserbade getrockneten Zink gefüllt, hierauf in denselben die offene, kleine Eprouvette, welche die genau gewogene, etwa 1 Gr. betragende Menge reinen, bei 139—144° C. siedenden Propylenbromids enthielt, eingeführt, die Eprouvette so entleert, dass sich das Bromid auf einer möglichst grossen Fläche von Zink ausbreitete, sofort 100 Cc. Wasser hinzugefügt, der Apparat unverzüglich geschlossen und im kochenden Wasserbade erwärmt. Die anfangs im Apparate vorhandene Luft wirkt nicht störend, da sich zunächst Propylen bildet (die Hauptreaction wickelt sich in den ersten $\frac{3}{4}$ Stunden ab) und erst später vorzugsweise Wasserstoff auftritt, der das im Apparate vorhandene Propylen ziemlich vollständig verdrängt, der Rest wurde, wie erwähnt, durch Wasser in die Messröhren getrieben. Nach sechsstündigem Erhitzen war die Zersetzung eine vollständige. Die Messröhren hatten etwa 4 Cm. in der Lichte und waren etwa 60 Cm. lang. Am un-

teren Ende wurden sie zur bequemeren Handhabung auf etwa 2 Cm. Lichte verengt, das obere Ende schloss mit einem angeschmolzenen Geissler'schen Glashahn, durch welchen das Brom zur Absorption des Propylens und dann Kalilauge zur Wegnahme der Bromdämpfe zugelassen wurde. Das Gesammtvolum des feuchten Gases wurde über Quecksilber gemessen, dieses durch Wasser ersetzt, das Propylen entfernt und das rückständige Wasserstoffgas über Wasser bestimmt.

Erster Versuch: 0.994 Gr. $C_3H_6Br_2$ lieferten, bei $+15^0$ C. und 735 Mm. Quecksilberdruck gemessen, 116 Cc. feuchtes C_3H_6. Das entspricht 104 Cc. trockenem C_3H_6, bei 0^0 C. und 760 Mm. Hg gemessen. Falls alles Propylen in Freiheit tritt, hätten 0.994 Gr. $C_3H_6Br_2$. 110 Cc. C_3H_6 von 0^0 C. und bei 760 Mm. Quecksilberdruck liefern sollen; wenn das absolute Gewicht eines bei 0^0 C. und 760 Mm. Hg abgemessenen Liters C_3H_6, aus dem Molekulargewichte des C_3H_6 berechnet, zu 1.8772 Gr. angenommen wird. Es fehlen somit gegen die theoretische Menge etwa 5 pCt. Propylen.

Zweiter Versuch: 1.016 Gr. $C_3H_6Br_2$ gaben bei $+14^0$ C. und 733 Mm. Quecksilberdruck 119 Cc. feuchtes C_3H_6 oder 107 Cc. trockenes bei 0^0 C. und 760 Mm. Unter denselben Voraussetzungen berechnet, sollten 1.016 Gr. $C_3H_6Br_2$ 112 Cc. trockenes C_3H_6 von 0^0 C. und bei 760 Mm. liefern.

Diese beiden Versuche stimmen somit gut überein. Auch im zweiten Falle wurden etwa 5 pCt. Propylen weniger gefunden, als eigentlich erhalten werden sollte.

Schon aus diesen Versuchen konnte gefolgert werden, dass sich das bei 100^0 C. in Gegenwart von Wasser nascirende Propylen höchstens nur in äusserst geringen Mengen mit Wasser zu vereinigen vermag.

Jedenfalls sollte aber entschieden werden, ob diese 5 pCt. fehlenden Propylens sich wirklich mit Wasser zu Propylalkohol vereinigt hatten.

Ich verwendete für diesen Versuch 430 Gr. $C_3H_6Br_2$, wovon nach den vorhergehenden Versuchen 5 pCt., d. i. 21.5 Gr., in Propylalkohol hätten umgewandelt werden können. Das hätte im Ganzen 6.3 Gr. Propylalkohol ergeben, eine Menge, welche wohl nicht leicht übersehen werden konnte. Um das Volum der Flüssigkeit, in welcher der Alkohol nach der Reaction vorhanden sein konnte, möglichst herabzumindern und so die Abscheidung des Alkohols zu erleichtern, wurden nur kleine Mengen von Zink und Wasser in Anwendung gebracht und das Propylenbromid nach und nach portionsweis zu dieser selben Menge Zink und Wasser zufliessen gelassen. Das entweichende Propylengas wurde sehr gut in vorgelegtem Wasser gewaschen und diese Waschwässer gleichfalls auf Alkohol untersucht.

Trotz aller Sorgfalt bei der Ausführung konnte auch nicht eine Spur einer alkoholischen Flüssigkeit aufgefunden werden und ich komme zu dem Schlusse:

„Das bei 100° C. in Gegenwart von Wasser nascirende Propylen vermag sich nicht mit dem Wasser zu Propylalkohol zu vereinigen."

Obgleich dieses Ergebniss wenig zu Gunsten der von Meyer und Forster bevorzugten Interpretation der Bildung des Isopropylalkohols spricht, konnte jedoch so ohne Weiteres nicht übersehen werden, dass bei dem Zerfallen des salpetrigsauren Propylamins das Propylen nicht blos mit fertig gebildetem Wasser, sondern auch mit nascirendem Wasser zusammentrifft.

Dieser Umstand konnte die Sachlage allerdings ändern und es war immerhin noch denkbar, dass sich nascirendes Propylen mit nascirendem Wasser bei 100° C. zu Propylalkohol vereinigen könne, wenn dies auch in Bezug auf fertig gebildetes Wasser nicht der Fall war.

Es sollte also der Versuch unter Umständen wiederholt werden, bei welchen in nächster Nähe des nascirenden Propylens gleichzeitig Wasser gebildet wird.

Ich glaube, dass mir die Erreichung dieser Umstände einfach dadurch gelungen ist, dass ich die Einwirkung des $C_3H_6Br_2$ auf Zink und Wasser bei Gegenwart von wässerigem Kali vor sich gehen liess.

Das vorhandene Kalihydrat wirkt sofort auf das gebildete Bromzink ein, es entsteht Bromkalium und Zinkhydroxyl. Eine neue Menge Kalihydrat behält das Zinkoxydhydrat in Lösung, indem Zinkoxydkali und Wasser entsteht, und erst gegen Ende der Reaction, bei längerem Erhitzen, trübt sich die Flüssigkeit durch sich ausscheidendes Zinkoxydanhydrit. Dieser Vorgang wäre durch die nachfolgende Gleichung versinnlicht:

$$C_3H_6Br_2 + Zn + 4K(OH) = C_3H_6 + 2KBr + Zn(KO)_2 + 2H_2O.$$

Es nasciren hier also auf 1 Molekül Propylen gleichzeitig in nächster Nähe 2 Moleküle Wasser.

Dieser Versuch bot nebstbei noch ein besonderes Interesse deshalb, weil es nicht unmöglich war, dass eine concentrirte Lösung von Kalihydrat in erhöhter Temperatur selbständig absorbirend auf nascirendes Propylen einwirken könne und so Ursache zur Bildung eines Kaliumpropylats gegeben war.

Zunächst wurde in dem zu den früheren Versuchen benutzten Apparate die Menge Propylen bestimmt, welche aus einer gegebenen Menge $C_3H_6Br_2$ durch Zink bei Gegenwart von Wasser und Kalihydrat frei gemacht werden kann. Es wurde dabei genau so verfahren wie früher, nur an der Stelle von 100 Cc. Wasser ein gleich

grosses Volumen einer Kalilösung verwendet, welche in 100 Cc. 40 Gr. K (OH) enthielt. Die Gasentwickelung war zu Beginn des Erwärmens am lebhaftesten, später langsam. Das erhaltene Gas bestand auch hier aus einer Mischung von Propylen und Wasserstoffgas.

Bei einem ersten Versuche lieferten 1.001 Gr. $C_3 H_6 Br_2$ bei $+ 16^0$ C. und 736 Mm. 102 Cc. feuchtes Propylen oder 91 Cc. trockenes Propylen bei 0^0 C. und 760 Mm. Beim zweiten Versuche ergaben 1.01 Gr. $C_3 H_6 Br_2$ bei $+ 17^0$ C. und 736 Mm. 109 Cc. feuchtes $C_3 H_6$ oder 97 Cc. trockenes Propylen bei 0^0 und 760 Mm. Da in beiden Fällen 110 Cc. trockenes $C_3 H_6$ hätten erhalten werden sollen, so fehlen im ersten Versuche ca. 16 pCt., im zweiten Versuche ca. 12 pCt. Die Uebereinstimmung ist zwar keine sehr genaue und kann dies naturgemäss auch nicht sein, da, wie später ersichtlich wird, eine Nebenreaction stattfindet, die Versuche zeigen jedoch zur Genüge, dass auch unter diesen Bedingungen die Hauptmenge des Propylens erhalten wird und nur ein kleinerer Theil fehlt. Die fehlende Menge Propylen ist grösser, als wenn $C_3 H_6 Br_2$ und Zink allein ohne die Gegenwart von Kalihydrat auf Wasser einwirken, ja nahezu dreimal grösser.

Auch hier wurde durch einen directen Versuch ermittelt, ob die fehlenden 12—16 pCt. Propylen in Propylalkohol übergegangen waren oder nicht. Dieser Versuch wurde mit 100 Gr. reinem $C_3 H_6 Br_2$ angestellt. Wenn hiervon eventuell 15 pCt. zur Bildung von Propylalkohol verwendet werden sollten, so konnten bei diesem Versuche somit 4 Gr. dieses Alkohols erhalten werden; genug, um die Anwesenheit desselben zweifellos festzustellen.

Die 100 Gr. $C_3 H_6 Br_2$ wurden auf zwei Kilo trockenes, angeätztes, käufliches, granulirtes Zink so ausgegossen, dass eine möglichst grosse Oberfläche des Zinkes davon benetzt werden musste, und hierauf eine Lösung von 400 Gr. K (OH) in 2 Liter Wasser zugefügt. Das entweichende Gas ging zunächst durch eine mit kaltem Wasser gefüllte Waschflasche, dann durch drei Mitscherlich'sche, mit Kalilauge gefüllte Kohlensäureapparate, welche sich in kochendem Wasser befanden, hierauf durch eine gekühlte Waschflasche mit Wasser und dann durch Brom. Durch die in kochendem Wasser befindlichen, eingeschalteten, mit Kalilauge gefüllten Kohlensäureapparate sollte die Frage beleuchtet werden, ob Propylen von Kalilauge verschluckt werde. Die Mischung von Propylenbromid, Kalilauge und Zink entwickelte sofort nach dem Erwärmen im Wasserbade eine reichliche Menge Gas und diese Entwickelung dauerte durch die ersten drei Stunden des Erhitzens ziemlich gleichmässig fort, hatte aber nach Ablauf von sieben Stunden so abgenommen, dass das Ende der Reaction vorausgesetzt werden konnte.

Das von dem vorgelegten Brom aufgenommene Propylen betrug, in Form von wiedergewonnenem $C_3 H_6 Br_2$ gewogen, 83 Gr. Es waren also bei diesem Versuche im Grossen 17 pCt. Propylen verschwunden, was mit den beiden Vorversuchen ziemlich gut übereinstimmt.

Die Waschwässer wurden für sich durch Destillation mit Pottasche, der alkalische Inhalt der vorgelegten Kohlensäureapparate und des Reactionskolbens, jedes für sich, mit Schwefelsäure übersättigt destillirt und die Destillate alsdann mit Pottasche sorgsam auf Alkohol verarbeitet. Nirgends wurde eine Spur von Alkohol gefunden. Es bleibt vor der Hand unentschieden, in welcher Weise das fehlende Propylen verwendet wird. Verläuft die Reaction allein zwischen Propylenbromid, Zink und Wasser, so mag wohl Monobrompropylen entstehen, darauf deutete der Geruch des vorgelegten Waschwassers, wirkt gleichzeitig Kalilauge mit, so mag wohl auch ein Theil des Propylenbromids in fixe, nicht flüchtige Derivate übergehen.

So viel ist aber jedenfalls durch diese Versuche festgestellt:

„Dass dem nascirenden Propylen bei 100° C. nicht nur die Fähigkeit abgeht, sich mit fertig gebildetem Wasser zu vereinigen, sondern, dass es sich auch nicht einmal mit nascirendem Wasser bei dieser Temperatur verbinden lässt.“

Die von Meyer und Forster bevorzugte Interpretation des Zerfallens von salpetrigsaurem Normalpropylamin, die von ihnen gemachte Annahme, die Hälfte des freiwerdenden Propylens verbinde sich mit Wasser zu Isopropylalkohol und die Bildung des secundären Alkohols finde dadurch ihre Erklärung, muss nach den Resultaten der vorstehenden Versuche als eine durchaus unzulässige bezeichnet werden.

Wenn ich in meiner letzten, auf das Zerfallen des salpetrigsauren Normalpropylamins bezüglichen Mittheilung darauf hinwies, dass die Bildung des Isopropylalkohols auch ihre Erklärung in der vorläufigen Entstehung von Propylen und der nachherigen Addition desselben zu Wasser finden könne, leider aber zur Zeit noch ein derartiger Einblick in den Verlauf chemischer Reactionen fehle, so war es wohl weniger meine Unkenntniss von dem Auftreten freien Propylens bei dieser Reaction, als vielmehr die Unkenntniss darüber, ob sich das Propylen mit Wasser zu Isopropylalkohol vereinigen könne, welche mich veranlasste, diese Erklärung fallen zu lassen. Wäre damals diese Fähigkeit des Propylens bekannt gewesen, so hätte diese Erklärung für die Isopropylalkoholbildung sich überzeugend aufgedrängt, obgleich von dem Auftreten des freien Propylens damals nichts bekannt war.

Heute, wo durch die vorstehend mitgetheilten Versuche das Unvermögen des Propylens sich überhaupt mit Wasser zu verbinden festgestellt ist, gewährt das von Meyer und Forster ermittelte Auftreten von Propylen neben Isopropylalkohol und Normalpropylalkohol nicht den geringsten Anhaltspunkt, die Bildung des secundären Propylalkohols zu erklären, und ich glaube, dass wohl Meyer und Forster selbst heute den Schlusssatz ihrer Abhandlung: „das von uns nachgewiesene Auftreten erheblicher Mengen von Propylen zeigt, dass dieser Einblick, wenigstens im vorliegenden Falle, mit grosser Leichtigkeit auf experimentellem Wege gewonnen werden kann“, als unrichtig erkennen werden.

Sollte gegen meine Versuche hervorgehoben werden, dass der Fall bei der Zersetzung des salpetrigsauren Propylamins insofern ein anderer sei, als bei dieser Zersetzung Propylen und Wasser aus ein und demselben Moleküle nasciren, was bei meinen Versuchen nicht zutrifft, so muss ich gestehen, dass, wenn solchergestalt der Schauplatz der Isopropylalkoholbildung in das Molekül des zerfallenden Aminsalzes zurückverlegt wird, es correcter erscheint, eine Umlagerung anzunehmen, für welchen Vorgang viele unwiderlegliche Beispiele sprechen, als eine Additionsreaction vorauszusetzen, für deren Unmöglichkeit das Ergebniss des Experimentes spricht.

Wenn nun auch durch die vorstehenden Versuche gezeigt wurde, dass die Erklärung, welche V. Meyer und Forster für die Entstehung der secundären Alkohole bei der Zersetzung der salpetrigsauren Normalbasen bevorzugen, sich experimentell nicht begründen lässt und weniger Berechtigung als die Annahme einer stattfindenden Umlagerung hat, so wird damit die Bedeutung der mit so viel Umsicht und Sachkenntniss durchgeführten Versuche Meyer's nicht abgeschwächt. Ich glaube, dass dies auch nicht der Fall sein wird durch die nachfolgenden Bemerkungen, welche ich in Bezug auf die stellenweise Form der Darlegung dieser Resultate zu machen nicht unterdrücken kann. In ihrer Abhandlung über das Zerfallen des salpetrigsauren Normalpropylamins (diese Berichte IX, 539) sagen Meyer und Forster: „Schwerlich wird Jemand aus diesen Angaben Linnemann's und Siersch's entnehmen können, dass, wie wir gefunden haben, der unter peinlicher Befolgung der Linnemann'schen Vorschrift bereitete Rohalkohol bei der Oxydation intensiven Aldehydgeruch entwickelt u. s. w.“ Dieser Satz ist dem meinigen: „Mit saurem chromsaurem Kali behandelt, lieferte dann dieser Alkohol, wie zu erwarten war, neben Essigsäure und Kohlensäure nur Aceton. Keine Spur von Aldehyd trat auf u. s. w.“ gegenüber gestellt.

Es ist zu bemerken, dass hier zwei Aussprüche verglichen werden, die sich auf das Verhalten zweier gar nicht vergleichbarer Dinge

beziehen und so der Schein entsteht, als müsse eine der beiden Beobachtungen falsch sein.

Meine Bemerkung bezieht sich auf den von Siersch abgeschiedenen, bei 81—85° C. siedenden Isopropylalkohol, welcher Antheil an Reactionsprodukt, nach der Vermuthung Fittig's, bei der Oxydation hätte Aldehydgeruch entwickeln müssen; und bleibt diese Bemerkung vor wie nach ein Beweis dafür, dass der von Siersch als Isopropylalkohol beschriebene Körper keine, bei Oxydation durch den Geruch nachweisbare Menge eines normalen Alkohols enthielt.

Die Bemerkung Meyer's und Forster's bezieht sich auf den „Rohalkohol", und niemals haben weder Siersch noch ich den rohen Alkohol oxydirt und über das Verhalten desselben eine Angabe gemacht.

Im Schlusssatze der von V. Meyer, J. Barbieri und Fr. Forster durchgeführten Untersuchung über das Zerfallen des salpetrigsauren Normalbutylamins (diese Berichte X, 137) heisst es: „Wie man sieht, besteht zwischen Linnemann's und unseren Beobachtungen keinerlei Uebereinstimmung."

Nun, wenn zwischen den thatsächlichen Beobachtungen, welche ich und V. v. Zotta [1]) an dem alkoholischen Zersetzungsprodukte des salpetrigsauren Normalbutylamins gemacht haben, und diese Beobachtungen waren sehr bescheiden, wegen der geringen Menge des auf sehr langwierigem und schwierigen Wege bereiteten Normalbutylamins, und den vielseitigen Beobachtungen Meyer's, welchem reichliche Mengen Normalbutylalkohol und die von ihm entdeckten, empfindlichen Erkennungsreactionen für primäre und secundäre Alkohole zu Gebote standen, schon einmal ein Vergleich zugelassen wird, so muss constatirt werden, dass unsere Beobachtungen durch die Beobachtungen Meyer's nur bestätigt wurden.

Wir fanden, es entstehe ein zwischen 96—112° C. siedender Butylalkohol, der ein zwischen 119—124° C. siedendes Jodür und bei Oxydation eine Buttersäure liefere. Da hier nur die Wahl zwischen normalem Butylalkohol und Isobutylalkohol möglich war und die geringe Menge Substanz uns nicht gestattete, weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, so bedienten wir uns der Siedetemperaturen und schlossen auf Isobutylalkohol.

Dass dieser „Schluss" voreilig und irrig war, dass der von uns erhaltene, zwischen 96—112° C. siedende Alkohol eine Mischung von bei 96—98° C. siedendem secundären und bei 116° C. siedendem normalen Butylalkohol war, dass das von uns dargestellte, zwischen 119—124° C. siedende Jodbutyl eine Mischung von bei 118° C. siedendem secundären und bei 129° C. siedendem normalen Jodbutyl,

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXII, 3.

dass das von uns analysirte buttersaure Silber nicht, wie wir vermutheten, Isobuttersäure, sondern Normalbuttersäure enthielt, das sieht man allerdings aus den anderweitigen Beobachtungen von Meyer klar hervorgehen, — aber, einen Butylalkohol, der bei Oxydation Buttersäure lieferte, erhielt Meyer auch, und darin liegt eben eine Bestätigung unserer Beobachtungen, denn sie concentriren sich in diesen zwei Thatsachen.

Die Versuche von Meyer und Forster, so wie diejenigen von Meyer, Barbieri und Forster ergänzen meine früheren Versuche, aber sie berichtigen keine meiner thatsächlichen Angaben.

Dies schien mir der Fassung wegen, welche die Publicationen Meyer's stellenweise unter der Feder angenommen haben, wodurch die Resultate seiner Versuche den Anschein von Berichtigungen gewinnen, denn doch erforderlich, nachdrücklich hervorzuheben.

Prag, den 20. April 1877.

289. Ed. Linnemann: Verhalten des acrylsauren Natrons gegen schmelzende Alkalien.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im Jahre 1873 habe ich die Beobachtung gemacht[1]), dass das acrylsaure Natron entgegen den Beobachtungen von Redtenbacher, weder beim Stehen, noch beim Einkochen mit wässerigen Lösungen von Aetzkali, noch beim Schmelzen mit Kalihydrat „Essigsäure und Ameisensäure" liefert. Im letzteren Falle sah ich das acrylsaure Natron beim Eintragen in das geschmolzene Kalihydrat verkohlen.

Als ich später fand, dass das Reactionsprodukt des acrylsauren Natrons mit erwärmter Natronlauge „hydracrylsaures und äthylenmilchsaures Natron" sei[2]), musste ich mir gestehen, dass angesichts der Beobachtung von Wislicenus[3]), nach welcher Hydracrylsäure beim Schmelzen mit Kali vorwiegend Essigsäure und Ameisensäure liefert, die Angabe Redtenbacher's ganz richtig sein konnte, insofern es nur von den näheren Umständen, unter welchen acrylsaures Natron und Natronhydrat geschmolzen werden, abhängen muss, einmal Essigsäure und Ameisensäure zu erhalten, das anderemal nicht.

Ist das Kalihydrat noch so wasserhaltig, dass dessen Schmelztemperatur unter der Zersetzungstemperatur des acrylsauren Natrons liegt, so kann sich das acrylsaure Natron unter diesen Umständen vielleicht rasch in hydracrylsaures Salz umwandeln, und dieses dann beim weiteren Einschmelzen Essigsäure und Ameisensäure liefern; ist

[1]) Diese Berichte VI, 1580.
[2]) Diese Berichte VIII, 1096.
[3]) Annal. d. Ch. u. Ph. CLXVI. 1. S. 82.

das Kalihydrat dagegen wasserarm, und liegt sein Schmelzpunkt über der Zersetzungstemperatur des acrylsauren Natron, dann wird das letztere beim Eintragen in das geschmolzene Alkali verkohlen und keine Essigsäure und Ameisensäure liefern, wie ich es eben beobachtete. Aus Redtenbacher's Angaben ist nicht ersichtlich, wie er seinen Versuch angestellt hat. Hätte er gar vor dem Schmelzen wässerige Lösungen von acrysaurem Salz und Alkalien vermischt, eingedampft und hierauf geschmolzen, dann hätte er sicher Essigsäure und Ameisensäure erhalten müssen.

Vor Kurzem nun hat E. Erlenmeyer in einer Anmerkung[1]) mitgetheilt, meine Angabe über das Verhalten des acrylsauren Natrons gegen schmelzendes Kali sei „nicht richtig", da nach Versuchen von ihm und Fischer acrylsaures Natron und Kalihydrat ohne Verkohlung zusammenschmelzen und hierbei Essigsäure und Ameisensäure entstehen.

Ich halte meine Angabe vollkommen aufrecht und will mit dem Vorliegenden nur andeuten, wie sich der Widerspruch zwischen meinen und Erlenmeyer's Angaben selbst für den Fall erklären lassen wird, dass wir Beide identische Acrylsäuren unter Händen hatten.

Ich möchte deshalb dem „nicht richtig" Erlenmeyer's einstweilen ein „wohl Beides richtig" gegenüberstellen. Der Versuch kann ja hier leicht Aufklärung verschaffen.

Prag, 25. Mai 1877.

---

290. C. Böttinger: Ein Absorptionsmittel für Kohlenoxyd.

(Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Polytechnikums.)

(Eingegangen am 8. Juni.)

Bei Gelegenheit meiner Studien über Glyoxylsäure leitete ich reines Kohlenoxyd[2]) durch reine, über Chlorcalcium destillirte und abgekühlte Blausäure und beobachtete lebhafte Absorption des Gases. Als ich hierauf die Flüssigkeit mit concentrirter, wässeriger Salzsäure versetzte, erfolgte selbst beim Durchschütteln keine Mischung, sondern es bildeten sich zwei Schichten. Wird das Gefäss aus der Kältemischung genommen, so entwickelt die Flüssigkeit einen stetigen Strom von reinem Kohlenoxyd. Die Gasentwickelung wird nach einiger Zeit und namentlich beim Erwärmen (Handwärme) stärker. Dem Kohlenoxyd ist alsdann Blausäure beigemischt. Endlich mischen sich die Flüssigkeiten unter stürmischer Gasentwickelung. Die Reactions-

---

[1]) Diese Berichte X, 629.

[2]) Ich finde dieses Verhalten im Gmelin nicht angegeben.

produkte entsprechen jenen der reinen Blausäure. Glyoxylsäure konnte ich nicht gewinnen. Der Versuch wurde zweimal mit einerlei Erfolg ausgeführt.

Darmstadt, 6. Juni 1877.

291. R. S. Dale u. C. Schorlemmer: Ueber die Umwandlung des Aurins in Rosanilin.

(Eingegangen am 8. Juni.)

Im Anschluss an unsere letzte Mittheilung möchten wir noch Folgendes bemerken:

Wenn man Aurin mit weingeistigem Ammoniak längere Zeit auf 150° erhitzt, so geht das erst gebildete Rosanilin in Leukanilin über. Dieses ist leicht verständlich; der Alkohol wirkt bei der hohen Temperatur und in Gegenwart von Ammoniak als Reductionsmittel.

Hieraus könnte man schliessen, dass Rosanilin aus Aurin in ähnlicher Weise nach der folgenden Gleichung entstehe:

$$C_{20}H_{14}O_3 + 3NH_3 + C_2H_6O = C_{20}H_{19}N_3 + 3H_2O + C_2H_4O.$$

Dass dieses jedoch nicht der Fall ist, ergiebt sich daraus, dass Rosanilin sehr leicht sich bildet, wenn man Aurin mit wässerigem Ammoniak 20 Stunden auf 120° erhitzt. Lässt man die Temperatur auf 180—200° steigen, so entstehen neben Rosanilin andere farblose Körper, welche die grösste Aehnlichkeit mit denen haben, welche Liebermann durch Erhitzen von Rosanilin mit Wasser erhielt.

---

292. A. Ladenburg: Condensationsvorgänge in der Orthoreihe.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 2. Juni.)

4) Toluylendiamin und Ameisensäure.

Erhitzt man gleiche Theile von Orthotoluylendiamin (Parametatoluylendiamin Schmelzpunkt 89°)[1]) und Ameisensäure längere Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann ab, so erhält man, nachdem Wasser, Ameisensäure etc. übergegangen sind, bei sehr hoher Temperatur ein Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Alle Versuche, diesen Körper durch Umkrystallisiren oder andere Mittel zu reinigen, sind bis jetzt gescheitert[2]). Es wurde daher von einer Analyse desselben abgesehen, da seine Zusammensetzung unzweifelhaft aus dem Folgenden hervorgeht.

---

[1]) Vergl. Liebig's Ann. 158, 351.

[2]) Er löst sich allerdings ziemlich leicht in Alkohol, hinterbleibt aber beim Verdunsten als Syrup.

Der Körper löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure und wird durch NH_3 aus der Lösung wieder als Oel ausgefällt. Er ist also eine Base. Das salzsaure Salz derselben ist in Wasser so leicht löslich, dass es erst nach vollständigem Verdampfen des letztern krystallinisch erhalten wird. Mässig concentrirte Lösungen desselben geben mit $PtCl_4$ versetzt einen gelben Niederschlag. Das so gewonnene Platindoppelsalz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird dann in schönen gelben Prismen gewonnen, deren Zusammensetzung durch Analyse festgestellt zur Formel

$$(C_8 H_8 N_2 HCl)_2 Pt Cl_4$$

führten. Die Zusammensetzung der oben erwähnten, aus Toluylendiamin und Ameisensäure gewonnenen Base ist daher $C_8 H_8 N_2$ und die stattgehabte Reaction kann durch die Gleichung

$$C_7 H_6 (NH_2)_2 + CH_2 O_2 = C_7 H_6 N_2 H . CH + 2H_2O$$

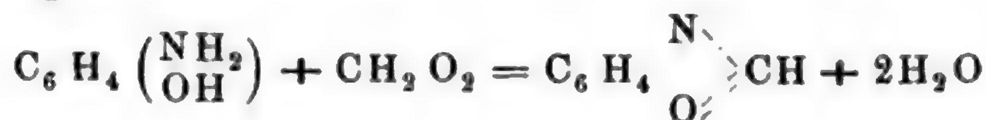
ausgedrückt werden. Darnach ist die Base Methenyltoluylendiamin. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 98° und 101°.

5) Ortho-Amidophenol und Ameisensäure.

Werden gleiche Theile von Ameisensäure und Orthoamidophenol längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt und dann abdestillirt, wobei das über 150° siedende besonders aufgefangen wird, so erhält man ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Geruch des Aethenylamidophenol (vergl. d. Ber. 1876, 1524). Dasselbe wird mit trocknem Kaliumcarbonat von Ameisensäure befreit, worauf es beim Stehen fast vollständig zu schönen, wasserhellen glasglänzenden Krystallen erstarrt. Zur weiteren Reinigung ward dasselbe wiederholt destillirt, die Hauptmenge ging bei 182.5° über, und zeigte bei der Verbrennung und Stickstoffbestimmung eine der Formel

$$C_7 H_5 NO$$

entsprechende Zusammensetzung. Danach kann man die Verbindung als Methenylamidophenol bezeichnen und ihre Enstehung durch die Gleichung



$$C_6 H_4 \left(\begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}\right) + CH_2 O_2 = C_6 H_4 \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} \!\!> CH + 2H_2O$$

darstellen.

Das Methenylamidophenol krystallisirt in wohlausgebildeten, wie es scheint, monoklinen Prismen (die Messung ist noch nicht ausgeführt). Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 30.5°, der Siedepunkt bei 182.5°. Die Dampfdichtebestimmung im Anilindampf genommen, ergab als Molekulargewicht die Zahl 112.5, die Formel verlangt 119. An der Luft ist das Methenylamidophenol viel beständiger als Aethenylamidophenol. Auch durch Wasser scheint es nur langsam verändert zu werden, so dass es mir überhaupt noch nicht gelungen ist, das

Formylamidophenol darzustellen. Dagegen gelingt die vollständige Zerlegung des Körpers sehr leicht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse von hübschen Nadeln. Diese Krystalle von der Mutterlauge getrennt und aus Wasser umkrystallisirt, zeigten die Zusammensetzung des salzsauren Amidophenols. Aus der Lösung desselben konnte durch kohlensaures Natron das Orthoamidophenol in den regelmässigen Tafeln mit dem Schmelzpunkt 170° gewonnen werden.

6) Amidophenol und Oxalsäure.

Diese Versuche haben bisher noch zu keinem bestimmten Resultat geführt, ich werde sie daher nur kurz erwähnen. Werden gleiche Mengen von Oxalsäure und Orthoamidophenol bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt und die zurückbleibende, stark gefärbte Masse vielfach aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, so erhält man schliesslich farblose Nadeln, deren Formel ich jedoch nicht mit Sicherheit anzugeben vermag.

7) Orthotoluylendiamin und Phtalsäureanhydrid.

Es wurden 2 Theile Phtalsäureanhydrid mit 1 Theil Orthotoluylendiamin in einer Retorte längere Zeit erhitzt, bis kein Wasser mehr abdestillirte und die Masse ruhig floss. Der Rückstand in der Retorte wurde nach dem Erkalten pulverisirt und mit Lösungen von kohlensaurem Natron in gelinder Wärme behandelt. Der darin unlösliche Theil wurde dann wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt und so in hübschen, meist noch gelblich gefärbten, dicken, glänzenden Prismen erhalten. Die Analysen führten zur Formel

$$C_{23} H_{14} N_2 O_4,$$

wonach die Verbindung als Diphtalyltoluylendiamin

$$C_7 H_6 (N C_8 H_4 O_2)_2$$

angesehen werden muss und dem von Laurent und Gerhardt entdeckten Phtalanil

$$C_6 H_5 N C_8 H_4 O_2$$

entspricht.

Das Diphtalyltoluylendiamin ist in den meisten Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Aceton und selbst Toluol sehr schwer löslich, es schmilzt ohne Zersetzung bei einer über 270° liegenden Temperatur und besitzt weder alkalische noch saure Eigenschaften. Bei der Bildung desselben hat keine innere Condensation stattgefunden, wie sich schon aus der Analogie desselben mit dem Phtalanil ergiebt. Ich hatte nun gehofft, diesen Körper als Ausgangspunkt benutzen zu können, um daraus durch Entziehung von CO_2 condensirte Produkte zu gewinnen, ähnlich wie mir dies bei dem Phtalylamidophenol gelungen war. Doch sind die betreffenden Versuche, ebenso wie die-

jenigen, welche eine Kohlensäureentziehung bei dem Phtalanil bezweckten, bisher resultatlos geblieben. Ich begnüge mich deshalb hier mitzutheilen, dass bei der trockenen Destillation des Diphtalyltoluylendiamins ein grosser Theil verkohlt, während die kleine Menge übergehender Substanz schon im Aeusseren sehr an den ursprünglichen Körper erinnert, und wie die Analyse erwiesen hat, auch in der Zusammensetzung mit dem Diphtalyltoluylendiamin übereinstimmt.

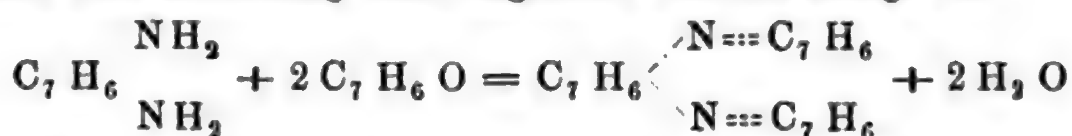
8) Orthotoluylendiamin und Bittermandelöl.

1 Theil Toluylendiamin wurde mit 2 Theilen Bittermandelöl übergossen, wobei Erwärmung stattfand. Das Gemisch wurde dann in einem offenen Kolben, der in ein Oelbad tauchte, mehrere Stunden auf 180° erhitzt, wobei beträchtliche Mengen von Wasserdämpfen entweichen. Nach dem Erkalten findet man im Kolben eine harte Masse, die pulverisirt und mit heisser verdünnter Salzsäure erschöpft wird. Aus den so gewonnenen Lösungen erhält man beim Stehen ölige oder auch krystallinische Ausscheidungen, die gesammelt und noch mehrfach aus heisser verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Man erhält so ein in farblosen glänzenden Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, dessen Analysen aber bisher zu keiner bestimmten Formel geführt haben. Dagegen führt die Untersuchung der zugehörenden Base sehr leicht zum Ziel. Wird das salzsaure Salz in wässriger Lösung oder auch in Wasser suspendirt mit NH_3 versetzt, so entsteht ein zunächst meist öliger aber sehr bald krystallinisch erstarrender Niederschlag, der durch mehrfaches Krystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Die Analyse der so gewonnenen Base führen zur Formel

$$C_{21}H_{18}N_2$$

wonach ihre Entstehung nach folgendem Schema erfolgt ist:



$$C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,C_7H_6O = C_7H_6\begin{matrix}N{\equiv}C_7H_6\\N{\equiv}C_7H_6\end{matrix} + 2\,H_2O$$

und ihr der Name Dibenzyltoluylendiamin beigelegt werden darf.

Dieselbe krystallisirt in glänzenden wasserhellen Prismen, ist in Wasser kaum, in Alkohol leicht, namentlich in der Wärme löslich. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 188° und 191°. In verdünnten Säuren ist die Base nicht leicht löslich. So löst sie sich, wie schon oben erwähnt, in verdünnter Salzsäure erst beim Erwärmen und aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz aus. Dieses ist in Alkohol leichter als in Wasser löslich. Die Lösungen werden durch $PtCl_4$ gefällt. Das so gewonnene Platindoppelsalz scheint sowohl in heissem Wasser, wie in heisser Salzsäure fast unlöslich zu sein, dagegen lässt es sich aus verdünntem heissem Alkohol umkry-

stallisiren und wird so in Warzen erhalten. Die Platinbestimmung desselben gab ein mit der Formel

$$(C_{21}H_{18}N_2HCl)_2, PtCl_4$$

übereinstimmendes Resultat.

Auch andre Aldehyde scheinen mit dem Toluylendiamin ähnliche Körper zu liefern, wenigstens habe ich auch durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Orthotoluylendiamin eine condensirte Base erhalten, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Man darf übrigens, wie ich glaube voraussetzen, dass auch die isomeren der Meta- und Parareihe zugehörenden Diamine mit den Aldehyden ähnliche Condensationsprodukte liefern, da hier nicht die für die Orthoreihe charakteristische innere Condensation vorliegt. Und auch nach dieser Richtung sollen die Versuche fortgesetzt werden.

Ehe ich zur Beschreibung einiger andern Versuche, Condensationen des Orthotoluidins und dessen Derivate betreffend, übergehe, will ich die Bemerkung nicht unterdrücken, dass diese Versuche über innere Condensationsvorgänge und ganz speciell diejenigen, von denen im Folgenden die Rede sein soll, in engem Zusammenhang stehen mit einer Untersuchung, die ich schon vor 4 Jahren begonnen habe, und deren Ziel die Synthese des Indigblau auch heute noch nicht erreicht ist. Dies ist der Grund, wesshalb ich bisher davon geschwiegen habe. Auch kürzlich, als ich einige andre Condensationsvorgänge in der Orthoreihe beschrieb und die Allgemeinheit dieser Reactionen andeutete, habe ich absichtlich den Indigo und seine Derivate nicht mit aufgenommen. Da nun aber seit jener Zeit, und wohl auch in Folge jener Abhandlung, die Synthese des Indigo als mit solchen Reactionen im Zusammenhang stehend, in Aussicht genommen wurde, so will ich nicht länger zögern, wenigstens einige hierher gehörige Versuche mitzutheilen.

Werden wässrige Lösungen von salzsaurem Orthotoluidin mit Eisenchlorid stehen gelassen, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit blaue Flocken ab, die mehr und mehr zunehmen. Nach 24stündigem Stehen wurden dieselben von der Flüssigkeit durch Filtriren getrennt und mit heisser verdünnter Salzsäure so lange gewaschen, bis keine Eisenreaction im Waschwasser mehr nachzuweisen war, alsdann wurde zunächst mit verdünnter Sodalösung und schliesslich mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen. Der Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein violettblaues Pulver dar, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether etc. so gut wie unlöslich ist. Dasselbe enthält kein Chlor und hinterlässt beim Verbrennen Spuren (etwa 0.5 pCt.) von Asche. Durch Salzsäure geht die blaue Farbe in eine grünliche über, was wahrscheinlich mit der Aufnahme von Salzsäure zusammenhängt. Der Zusatz von sehr verdünnten Sodalösungen oder Behandlung mit heissem Wasser stellen die blaue Farbe des Körpers

wieder her. Ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für den Körper und zwar das einzige, das ich bisher kenne, ist Anilin. Er löst sich darin sehr leicht mit sehr schöner kornblauer Farbe auf, wenige Tropfen dieser Lösungen genügen, grosse Mengen von Alkohol blau zu färben. Der Körper ist ein Farbstoff, mit dem man auf Baumwolle und Seide blaue Töne hervorrufen kann. Die genannten Eigenschaften nähern das Toluidinblau, wie ich den Körper vorläufig bezeichne, dem Indigblau, von dem er sich jedoch sonst wesentlich unterscheidet. Zunächst ist er nicht unzersetzt flüchtig, dann habe ich damit bisher keine Küpe, d. h. kein farbloses lösliches, an der Luft blau werdendes Reductionsprodukt erhalten können. Auch gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Toluidinblau wesentlich anders denn Indigo. Allerdings löst es sich darin bei gelindem und längerem Erwärmen mit blauer Farbe auf und man erhält beim Eingiessen in Wasser eine blaue Lösung, die jedoch an der Luft alsbald wieder farblos wird.

Ueber die Zusammensetzung des Toluidinblaus will ich mich hier noch nicht aussprechen trotz der vielfachen Analysen, die davon ausgeführt wurden. Diese stimmen nicht gut untereinander überein, was begreiflich ist, weil der Körper sehr schwer verbrennbar und schwer zu reinigen ist, doch hoffe ich später mit einem in Anilin gelösten und daraus wieder abgeschiedenen Präparat zum Ziel zu gelangen. Einstweilen habe ich geglaubt die Untersuchung des Toluidinblaus verschieben zu dürfen, um zunächst zu versuchen, ob nicht aus Derivaten des Orthotoluidins mittelst derselben Reaction Indigblau entstehe.[1]) Ich glaube nämlich auch hier eine für die Orthoreihe charakteristische Umsetzung vor mir zu haben, denn das salzsaure Paratoluidin erzeugt mittelst Eisenchlorid keine Spur eines blauen Niederschlags. Allerdings wird ein solcher in Anilinsalzen hervorgebracht (vgl. auch Jahresbericht der techn. Chemie 1875, 954), doch mag er dort an die Anwesenheit von Pseudotoluidin gebunden sein, wenn er nicht mit der Bildung von Anilinschwarz zusammenhängt.

So wurde ich zur Untersuchung von Orthotoluidinderivaten geführt, über die ich noch kurz berichten werde.

Formoorthotoluid.

Zunächst habe ich versucht diesen Körper nach der bekannten Methode d. h. durch Destillation des sauren oxalsauren Salzes darzustellen. Daher wurden gleiche Mengen von Orthotoluidin und trok-

---

[1]) Ich will hier beiläufig erwähnen, dass man beim Erhitzen von salzsaurem Orthotoluidin mit Eisenchlorid ein schwarzes Pulver erhält, und daneben deutlich den Chinongeruch wahrnimmt. Es ist mir sogar leicht gelungen, durch Destillation von salzsaurem Orthotoluidin mit Eisenchlorid das Toluchinon (Schmelzpunkt 67°) zu gewinnen. Auch andre Orthoamidoverbindungen z. B. das Orthoamidoäthylbenzol bilden in derselben Weise Chinone, die in einer späteren Abhandlung beschrieben werden sollen.

kener Oxalsäure zusammengeschmolzen und destillirt. Sobald das Destillat krystallinisch erstarrte, wurde besonders aufgefangen, und dieses letztere aus heissem Alkohol wiederholt krystallisirt. Leichter und in grösseren Mengen erhält man den Körper, wenn man das Erhitzen nur bis zum Aufhören der Gasentwickelung fortsetzt, dann den Retortenrückstand ausgiesst, nach dem Erkalten pulverisirt und mit Alkohol, Aether und mit verdünnter Salzsäure wäscht. Der dann bleibende weisse Rückstand wird entweder mehrmals aus heissem Toluol oder heissem Eisessig umkrystallisirt.

Die Analysen des so gewonnenen Körpers stimmen zur Formel $C_7H_7NH . CHO$. Dasselbe stellt verfilzte Nadeln dar, die bei 211° schmelzen, in Aether und kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, und in kochendem Alkohol wenig löslich sind, sich aber leicht in heissem Toluol und heissem Eisessig lösen.

Ich habe einige Zersetzungen desselben untersucht, bin aber sehr bald zur Ueberzeugung gelangt, dass diese Verbindung nicht als Formopseudotoluid aufgefasst werden dürfe, sondern dass hier eine isomere oder wahrscheinlich polymere Verbindung vorliege. Diese Ansicht ward zur Gewissheit, als es mir gelang aus Orthotoluidin und Ameisensäure das wirkliche Formoorthotoluid zu gewinnen. Zur Unterscheidung von diesem werde ich den oben beschriebenen Körper einstweilen Isoformoorthotoluid nennen und behalte mir die Aufklärung seiner Constitution für später vor.

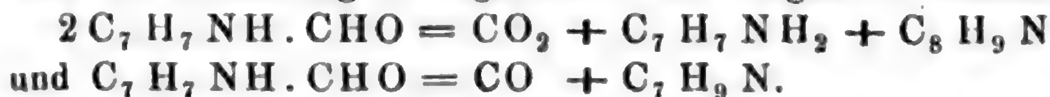
Werden Orthotoluidin und Ameisensäure zu gleichen Molekülen einige Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt und dann destillirt, so erhält man, nachdem Wasser, Ameisensäure und etwas unverändertes Toluidin übergegangen sind, eine zwischen 278° und 292° siedende Flüssigkeit, die meist in der Vorlage sofort oder nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch wiederholte Destillation fixirt sich der Siedepunkt auf 288°. Um den Körper ganz rein zu haben, wird das erstarrte Destillat abgepresst, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analysen stimmen genau zur Formel des Formopseudotoluid $C_7H_7 . NH - CHO$. Der Schmelzpunkt liegt bei 56.5°—57.5°, der Siedepunkt etwa bei 288°, eine genaue Angabe ist wegen geringer Zersetzung (s. u.) die beim Erhitzen auf diese Temperatur stattfindet, nicht möglich. In Alkohol ist das Formotoluid sehr löslich und krystallisirt daraus in hübschen wohlausgebildeten Tafeln. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Ameisensäure und Orthotoluidin zerlegt, von denen das letztere durch die von Beilstein angegebene Farbenreaction erkannt wurde. Hierdurch unterscheidet sich das Formopseudotoluid wesentlich von der oben beschriebenen damit isomeren Verbindung. Die letztere wird selbst beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° nicht angegriffen.

Wird Formopseudotoluid mit Phosphorsäureanhydrid destillirt (auf 15 Gr. des ersteren etwa 2—3 Gr. des letzteren), so erhält man ein öliges Destillat, das bei der Rectification zwischen 194 und 197 (nicht corr.) siedet und sich bei der Untersuchung sowohl seinen Eigenschaften als auch seiner Zusammensetzung nach als Orthotoluidin erwies. Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Formopseudotoluid beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 300°. Beim Oeffnen entweicht ein mit blauer Flamme brennbares Gas (CO) und der Röhreninhalt besteht wenigstens grösstentheils aus Orthotoluidin. Daneben ist allerdings ein in Alkohol schwer löslicher Körper entstanden. Zur Darstellung grösserer Mengen dieser neuen Verbindung habe ich für zweckmässig befunden, Formopseudotoluid längere Zeit in einer nach aufwärts gerichteten Retorte zu erhitzen und dann zu destilliren, bis das Thermometer 300° zeigte. Das erhaltene Destillat aus Toluidin und Formotoluid bestehend, wurde von Neuem auf Formotoluid verarbeitet, während der Retortenrückstand, der beim Erkalten erstarrte, durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und darauf folgende Krystallisation aus Toluol gereinigt wurde. Der so gewonnene Körper stellt farblose glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 153° dar, die selbst in heissem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Toluol dagegen leicht löslich sind. Die vielfachen Analysen, die ich von der Verbindung gemacht habe, stimmen gut zur Formel $C_8 H_9 N$, während ich die Formel $C_8 H_7 N$ erwartete, namentlich weil ich beim Erhitzen des Formotoluids stets Wasserbildung zu bemerken glaubte und mir daher die Zersetzung nach der folgenden Gleichung dachte:

$$C_7 H_7 NH . CHO = H_2 O + C_8 H_7 N.$$

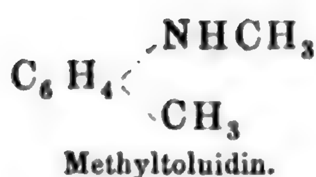
Dem ist aber nicht so, oder wenigstens habe ich den Körper $C_8 H_7 N$ bisher nicht auffinden können. Die Produkte der Reaction sind Toluidin, der oben beschriebene Körper $C_8 H_9 N$, CO und CO_2. Danach darf die Zersetzung in folgender Weise dargestellt werden:

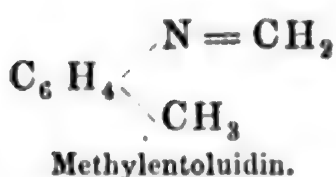


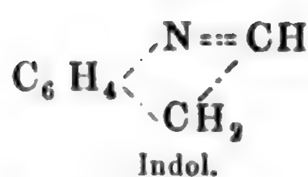
$$2 C_7 H_7 NH . CHO = CO_2 + C_7 H_7 NH_2 + C_8 H_9 N$$
$$\text{und } C_7 H_7 NH . CHO = CO + C_7 H_9 N.$$

Was den Körper $C_8 H_9 N$ betrifft, so werde ich mich jetzt noch nicht über seine Constitution äussern, da ich seine Zersetzungen noch nicht genau studirt habe. Ich kann zwar angeben, dass er sich in heisser Salzsäure löst, dass er bei der Oxydation Toluchinon und bei der Einwirkung von Brom ein Bromadditionsprodukt zu liefern scheint, doch glaube ich darauf keine weiteren Schlüsse bauen zu dürfen. Immerhin aber möchte ich hinweisen, dass der Körper seiner Zusammensetzung, vielleicht auch seiner Constitution nach zwischen dem Methylorthotoluidin und dem Indol steht [1]). Man hat:

[1]) Möglich wäre auch, dass die Formel des Körpers verdoppelt werden müsste und würde dann vielleicht in eine schon bekannte Reihe von Verbindungen gehören.


Methyltoluidin.


Methylentoluidin.


Indol.

Ob diese Anschauungen richtig und praktisch verwerthbar sind, darüber mögen spätere Versuche, die ich mir vorbehalte, entscheiden. Für heute will ich noch das Verhalten dieser Derivate des Toluidin gegen Eisenchlorid erwähnen. Isoformotoluid scheint weder in der Kälte noch beim Erhitzen davon angegriffen zu werden. Formotoluid dagegen verhält sich dem Toluidin durchaus ähnlich, während der Körper C_8H_9N in der Kälte von Eisenchlorid nur sehr langsam verändert wird. Ich habe schliesslich auch das Verhalten von salzsaurem Orthoamidoäthylbenzol gegen Eisenchlorid untersucht und gefunden, dass ein violettes Pulver gebildet wird, welches sich in Anilin beim Erhitzen mit blauer Farbe löst. Ueber die Zusammensetzung will ich mich aber hier noch nicht aussprechen.

Nachdem ich mich sonach überzeugt hatte, dass die Bildung solcher neutralen Farbstoffe durch Eisenchlorid eine ziemlich allgemeine Reaction sei, hat es mich natürlich interessirt, das Verhalten des Indols gegen Eisenchlorid kennen zu lernen und habe ich mir zu diesem Zweck Indol aus Eiweiss mittelst Pankreas dargestellt. Dasselbe wurde durch Eisenchlorid ziemlich rasch verändert, es entstand ein dunkles Pulver, welches durch Aether von Indol befreit wurde und dann eine graugrüne Farbe hatte. Dasselbe löst sich in Anilin mit brauner Farbe und ist nicht flüchtig. Es ist also keinesfalls Indigo. Ob ich nicht durch eine Modification des Verfahrens doch noch zum Ziel gelange, darüber werde ich später berichten, und hier nur noch meiner Ueberzeugung Ausdruck verleihen, wonach es möglich werden wird, aus Orthotoluidinderivaten zum Indigblau zu gelangen.

---

293. H. Weidel und M. v. Schmidt: Ueber eine Modification der Sauer'schen Schwefelbestimmungs-Methode.

Der kaiserl. Akademie zu Wien vorgelegt am 11. Mai.
(Eingegangen am 9. Juni.)

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen haben den Nachtheil, nicht von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein und liefern namentlich bei den Salzen der höheren sulfirten aromatischen Säuren häufig nur annähernde Resultate.

So wird bei den von Liebig, Kolbe, Debus, Russel, Carius etc. empfohlenen Methoden[1]), die sich alle auf die Umwand-

[1]) Siehe Fresenius, Lehrbuch der analytischen Chemie, 6. Auflage, 2. Band, Seite 78.

lung des Schwefels in Schwefelsäure unter dem Einflusse oxydirender Agentien gründen, der Schwefelgehalt fast immer zu klein gefunden, weil sich hierbei leicht ein Theil des Schwefels der vollständigen Oxydation entzieht, ein Uebelstand, der sich bei den sulfosauren Salzen der aromatischen Verbindungen in besonders auffallender Weise fühlbar macht.

Nach der Methode von Warren und Sauer, bei welcher der Schwefel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom oxydirt wird, sowie nach der von Mixter, wo die Verbrennung im Sauerstoff und Bromdampf erfolgt, wird dieser Fehler allerdings vermieden. Beide haben aber den Nachtheil, dass bei den Salzen der Sulfosäuren auch im Rückstande eine Schwefelsäurebestimmung vorgenommen werden muss, die wieder eine Fehlerquelle einschliesst, da das zu Beginn der Verbrennung gebildete schwefligsaure Salz nur sehr schwierig vollständig in das schwefelsaure übergeht.

Wir sind diesem Uebelstande dadurch begegnet, dass wir das Sauer'sche Verfahren in nachstehender Weise modificirten.

Eine Verbrennungsröhre von beiläufig 80 Cm. Länge wird vorn ziemlich lang ausgezogen, rechtwinklig umgebogen und mit einer Schichte (*a b*) von Platinmohr, platinirtem Asbest oder platinirtem Bimstein in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise gefüllt.

Der abgebogene Röhrentheil wird mit einem Peligot'schen Apparat derart verbunden, dass die Spitze des Rohres bis unter die Kugel desselben reicht. Zur grösseren Sicherheit verwendet man zwei Peligot's, die man mit Bromwasser füllt.

Die Substanz kommt, wenn sie nicht ein Bleisalz oder dergleichen ist, in einem Platinschiffchen zur Verbrennung, und wird, nachdem sie getrocknet und gewogen wurde, mit der fünf- bis sechsfachen Menge geschmolzener Borsäure überdeckt.

Der Vortheil dieser Methode besteht nun einerseits darin, dass durch die Borsäure bei starker Glühhitze die schweflige und Schwefelsäure vollständig ausgetrieben wird und dass andererseits unter Anwendung von Platinmohr die Oxydation sowohl der schwefligen Säure, als auch der stets entstehenden, theerigen, die Flüssigkeiten in der Vorlage verunreinigenden Produkte eine vollständige ist. Der Platin-

mohr (platinirte Bimstein etc.) zeigt nämlich die bemerkenswerthe Eigenschaft nicht nur bei niederer, sondern auch bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff zu absorbiren (während bei Mitteltemperaturen dies weniger der Fall ist, wie man sich durch den Versuch leicht überzeugen kann).

Dieser bei heller Rothglut zurückgehaltene und gewissermassen condensirte Sauerstoff ist es nun, der unter den gegebenen Umständen die vollständige Oxydation bewirkt. Die Füllung der Peligot'schen Apparate mit Bromwasser erscheint in der That als eine nahezu überflüssige Vorsicht, denn wir haben bei einzelnen Bestimmungen reines Wasser vorgeschlagen und ebenfalls sehr gut stimmende Zahlen erhalten. Nur bei sehr schwefelreichen Verbindungen dürften geringe Mengen von schwefliger Säure in die Vorlage gelangen.

Nachdem das Schiffchen in die Röhre eingeschoben ist, wird der vordere Theil derselben zum Glühen gebracht und hierauf die Substanz, über welche man einen langsamen Strom von Sauerstoff streichen lässt, von *d* nach *e* vorwärts schreitend (siehe die Zeichnung) allmälig erhitzt. Beim Verbrennen der Substanz bildet sich zunächst schweflige Säure, welche durch den Sauerstoff unter Vermittlung des glühenden Platins zu Schwefelsäure oxydirt wird. In der Vorlage entwickeln sich bald dicke, weisse Nebel von Schwefelsäureanhydrid, welche rasch absorbirt werden, während gleichzeitig das vorgeschlagene Bromwasser die Oxydation der etwa mit übergehenden Spuren von schwefliger Säure vervollständigt.

In dem Masse, als die Bildung der Schwefelsäure abnimmt, schreitet man mit dem Erhitzen vorwärts, welches so lange fortgesetzt wird, bis die Entwickelung der weissen Dämpfe aufhört und die im Schiffchen geschmolzene Masse ruhig fliesst und keine Glasbläschen mehr aufwirft.

Ist dieser Punkt erreicht, so verdrängt man mit Luft den Sauerstoff und sprengt das ausgezogene Röhrenstück, in welchem noch etwas Schwefelsäure zurückgeblieben sein kann, durch Aufgiessen eines Tropfens Wasser bei *c* ab.

Man vereinigt nun die bromhaltigen Flüssigkeiten beider Apparate, wäscht diese, sowie das abgesprengte Röhrenstück gut aus und fällt in gewöhnlicher Weise nach dem Verjagen des Broms und erfolgtem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Chlorbarium.

Das zur Verbrennung verwendete Rohr wird, ohne es erst zu entleeren, wie früher ausgezogen und kann zu wiederholten Malen benutzt werden.

Der Rückstand im Schiffchen enthält, wie wir uns immer überzeugen konnten, keine Schwefelsäure, vorausgesetzt, dass eine hinreichende Menge Borsäure zur Anwendung kam und das Glühen lange genug fortgesetzt wurde. Löst man ihn in Salzsäure, so entsteht durch

Chlorbarium selbst nach langem Stehen keine Spur einer Trübung, ebensowenig konnte schweflige Säure nachgewiesen werden. Offenbar findet bei der Verbrennung in der beschriebenen Weise auch erst die Bildung von schwefligsaurem Salz statt, welches durch die Borsäure leicht zersetzt wird.

Selbstverständlich kann auch in aschenfreien Körpern, im Schwefelkohlenstoff, Schwefeläthyl etc. die Schwefelbestimmung auf dieselbe Art vorgenommen werden, nur unterbleibt für diese Fälle das Mengen mit Borsäure. Leicht flüchtige Verbindungen werden in einem Glaskügelchen abgewogen und so zur Verbrennung gebracht.

Die bezüglichen Controlanalysen, die wir im Nachstehenden mittheilen, lieferten sehr gute Zahlen, wie wir sie nach den anderen Methoden nicht erhalten konnten.

1) Phenoltrisulfosaures Kali. Das durch Umkrystallisiren völlig gereinigte Salz ergab nach erfolgtem Trocknen bei 220° folgende Resultate:

a. 0.4690 Gr. gaben 0.6680 Gr. $Ba\,SO_4$
b. 0.3245 - - 0.4600 - -

In 100 Theilen		
a.	b.	$C_6\,H_3\,O_{10}\,S_3\,K_4$
19.56	19.47	S 19.75.

2) Benzoltrisulfosaures Kali, bei 260° getrocknet.

a. 0.4740 Gr. gaben 0.7585 Gr. $Ba\,SO_4$
b. 0.5675 - - 0.9095 - -

a.	b.	$C_6\,H_3\,O_9\,S_3\,K_3$
21.98	22.00	22.22.

3) Saurer benzoldisulfosaurer Baryt, bei 160° getrocknet.

a. 0.3380 Gr. gaben 0.3680 Gr. $Ba\,SO_4$
b. 0.4475 - - 0.4925 - -

a.	b.	$C_7\,H_4\,O_8\,S_2\,Ba$
14.95	15.10	15.30.

4) Metasulfobenzoësaurer Baryt.

a. 0.4683 Gr. gaben 0.3986 Gr. $Ba\,SO_4$
b. 0.5172 - - 0.4421 - -

a.	b.	$C_7\,H_5\,SO_5\,Ba$
11.69	11.74	11.87.

5) Amylschwefelsaures Blei.

0.5715 Gr. gaben 0.4873 Gr. $Ba\,SO_4$.

In 100 Theilen	$C_5\,H_{11}\,O\,SO_2\,O\,Pb$
S 11.71	11.82.

6) Senföl vom Siedepunkt 150°.

0.3116 Gr. gaben 0.7283 Gr. $Ba\,SO_4$.

In 100 Theilen	$C_4\,H_5\,SN$
S 32.10	32.32.

7) Schwefelkohlenstoff.

0.4695 Gr. gaben 2.874 Gr. $BaSO_4$

In 100 Theilen	CS_2
S 84.07	84.21.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

294. W. Lenz: Ueber Jodbenzol-Sulfonsäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Vorliegende Notizen sind den Vorarbeiten zu einer grösseren Arbeit entnommen, die den Einfluss untersuchen soll, welchen die Verschiedenheit der Halogen-Atome des Fl, Cl, Br, J, auf den Charakter einer Para-Halogen-Benzolsulfonsäure ausübt. Ich beschränke mich an dieser Stelle darauf, nur anzudeuten, dass namentlich eine Untersuchung der zugänglichsten physikalischen Constanten der erhaltenen Verbindung beabsichtigt ist, und hoffe, die leitenden Gedanken in der ausführlichen Abhandlung veröffentlichen zu können. Da aber durch verschiedene Umstände die Vollendung derselben, resp. deren Veröffentlichung voraussichtlich noch längere Zeit verzögert werden wird, so wollte ich durch eine vorläufige Notiz mir wenigstens die Berechtigung sichern, in der angedeuteten und begonnenen Richtung fortzuarbeiten.

Parajodbenzolsulfosäure.

Diese Säure ist, der mir zugänglichen Literatur zufolge, bisher nur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodbenzol dargestellt worden. Die ausführlichste Notiz über dieselbe findet sich (der Gaz. chim. entnommen) in dem Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1872. Körner und Paterno erhielten die Säure aus dem Bleisalz in „zerfliesslichen, farblosen Blättchen". Sie geben ferner an: $KC_6H_4JSO_3$ leicht lösliche, weisse Nadeln oder farblose Prismen. $Ba(C_6H_4JSO_3)_2$ wasserfreie Blättchen. $Pb(C_6H_4JSO_3)_2$ feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Um sicher die Para-Verbindung zu erhalten zersetzte ich die aus Sulfanilsäure erhaltene Diazo-Verbindung mit conc. Jodwasserstoffsäure. Durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Jod befreite Säure erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Mit $Ba(OH)_2$ genau neutralisirt wurde ein nach wiederholtem Umkrystallisiren farbloses Bariumsalz erhalten. Die durch genaues Ausfällen des letzteren mit Schwefelsäure dargestellte Säure bildete ebenso wie die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff erhaltene nach dem Eindampfen und Krystallisiren noch etwas gefärbte

Nadeln, die so leicht löslich waren, dass von Krystallwasserbestimmung resp. Analyse abgesehen wurde. Die nicht allzu verdünnte wässrige Lösung gab Niederschläge mit Bariumchlorid sowie mit Bleiacetat. Leicht in Wasser, Weingeist und in (wasserhaltigem) Aether löslich.

$Ba(C_6H_4JSO_3)_2$. Blendend weisse, mikroskopische, schwach rhombische Täfelchen, zuweilen kleine, makroskopische Büschel derber Krystalle derselben Form. Krystallisirt wasserfrei, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

$Ca(C_6H_4JSO_3)_2$. Rhombische, oft sechseckige, mikroskopische, solide Platten. Leicht in Wasser löslich, krystallisirt wasserfrei.

$Pb(C_6H_4JSO_3)_2$. Blendend weisse, mikroskopische, längsgestreifte, gestreckte, schwach rhombische Platten. Krystallisirt wasserfrei, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

$NH_4C_6H_4JSO_3$. Vollkommen farblose, schöne, mikroskopische Nadeln mit einer wenig schiefen oder zwei sich unter sehr stumpfen Winkel treffenden Endflächen. Mässig leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Wasserfrei.

$KC_6H_4JSO_3$. Kleine, schöne, vollkommen farblose Nadeln, die unter dem Mikroskop betrachtet stark längsgestreift sind. Endfläche schief, oder zwei in stumpfem Winkel sich treffende Endflächen. Zuweilen sind auf den quadratischen Säulchen auch Pyramiden, sogar mit anscheinend hemiëdrischer Entwickelung zu beobachten. Leicht in Wasser löslich, krystallisirt wasserfrei.

$C_6H_4JSO_2Cl$. Schöne, vollkommen farblose, oft mehr als centimeterlange, mehrere Millimeter breite, dicke, durchsichtige Platten. Sämmtliche an denselben beobachtete Winkel scheinen rechte zu sein. Das Chlorid ist ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit aus Aether. Aus Petroleumäther sind die Krystalle von gleichem Habitus (und Schmelzpunkt), aber kleiner, derber. Schmelzpunkt 86° — 87° C.

$C_6H_4JSO_2NH_2$. Mikroskopische, zarte, rhombische Blättchen, die ohne Vergrösserungsglas betrachtet ein farbloses, zartes Pulver bilden. Leicht in Weingeist, schwer in Wasser, zumal kaltem, löslich. Schmelzpunkt 183° C.

Anknüpfend an obige Notiz möchte ich mir noch erlauben, mitzutheilen, dass auch die Fluorbenzolsulfosäure aus der Diazoverbindung der Sulfanilsäure dargestellt worden ist. Erhalten wurde hierbei auch eine Verbindung der erwähnten Diazoverbindung mit Fluorwasserstoff, sowie die Salze der Säure, Chlorid und Amid. Die Salze sind alle so leicht in Wasser und in Weingeist löslich, dass sie bisjetzt durch Umkrystallisiren nicht rein erhalten werden konnten. Wahrscheinlich in Folge der Anwendung eines etwas wasserhaltigen Aethers konnte bis jetzt das Chlorid krystallisirt nicht erhalten werden. Dasselbe ist sehr leicht zersetzlich, leicht in Aether so wie in Petroleumäther löslich.

$C_6H_4FlSO_2NH_2$ ist die einzige in Wasser etwas schwerer lösliche Verbindung. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren gereinigt, bildet das Amid vollkommen farblose, solide, rhombische, häufig sechseckige, gestreckte Platten, die oft fast Nadeln genannt werden könnten. Krystalle makroskopisch, Form jedoch nur mit dem Vergrösserungsglas erkennbar. Leicht in Weingeist löslich.

Schliesslich füge ich an, dass Cyankalium heftig auf die Diazoverbindung der Sulfanilsäure einwirkt. Es ist mir bisher nicht gelungen, aus dem theerähnlichen, in Wasser löslichen Reactionsprodukt einen der Analyse fähigen Körper zu isoliren. Erhitzt man das Reactionsprodukt in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure auf 150°, so bemerkt man nach dem Oeffnen Abspaltung von Kohlensäure, oft auch von Schwefelsäure. Dabei ist starker Benzoësäuregeruch bemerkbar, doch ist es mir auch hier noch nicht gelungen, zu einem analysirbaren Präparat zu kommen.

Gegen Blausäure unter dem Drucke weniger Ctm. Quecksilber scheint die Diazoverbindung der Sulfanilsäure indifferent.

Ich werde die Versuche, eine Paracyanbenzolsulfosäure zu erhalten, resp. dieselbe in die entsprechende Benzoësäure umzuwandeln, fortsetzen.

Wiesbaden, Chemisches Laboratorium d. 1. Juni 1877.

---

295. H. Weidel u. M. Gruber: Ueber die Einwirkung von Brom auf das Triamidophenol bei Gegenwart von Wasser.

Der kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien vorgelegt am 11. Mai 1877.
(Eingegangen am 9. Juni.)

R. Schmitt u. B. G. Bennewitz[1]) erhielten durch Einwirkung von Chlor auf das Orthoamidophenol Orthobichlorazophenol. Sie geben in ihrer Abhandlung ferner an, dass auch Brom ein analoges Produkt liefert, welches sie jedoch aus Metamidophenol nicht gewinnen konnten.

Vermag man durch die oxydirende Wirkung des Chlors oder Broms zu Azoverbindungen zu gelangen, so liesse sich die Entstehung einer neuen Gruppe von solchen Körpern erwarten, wenn man höher amidirte Phenole der Einwirkung von Chlor oder Brom unterwirft. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, haben wir zunächst das so leicht nach der Methode von Heintzel[2]) zu beschaffende Triamidophenol der Einwirkung des Brom bei Gegenwart von Wasser unterworfen.

[1]) Journ. f. pract. Chem. 1873, S. 1.
[2]) Journ. f. pract. Chem. B. 100, S. 193.

Die Versuche, die wir im Nachstehenden mittheilen, zeigen jedoch, dass diese Reaction beim Triamidophenol nicht so einfach verläuft, als sie von Schmitt u. Bennewitz beim Orthoamidophenol beobachtet wurde. — Wir wollen gleich damit beginnen, eine verlässliche Vorschrift zu geben, nach welcher man den zunächst aus dem Triamidophenol entstehenden Körper, welchen wir, solange seine Constitution nicht ermittelt ist, Bromdichromazin [1]) nennen wollen, darstellen kann.

Löst man 100 Gr. salzsaures Triamidophenol in circa 5 Liter Wasser von beiläufig 16° C. und fügt aus einer Burette tropfenweise unter beständigem Umschütteln der Lösung Brom hinzu, so wird die Flüssigkeit durch vorübergehend gebildetes Diimidoamidophenol [2]) intensiv blau gefärbt.

Fährt man mit dem Zusatze von Brom fort, so geht die Farbe der Flüssigkeit durch alle Nuancen des Grün in eine braungelbe über, ohne dass Gasentwickelung oder Temperaturerhöhung eintritt.

Hört man mit der Hinzugabe des Brom bei Eintritt der Gelbfärbung auf, so bildet sich nach dem sofortigen Filtriren von einigen ausgeschiedenen humösen Flocken beim Stehen in einem kühlen Raume nach einigen Stunden eine Ausscheidung von prächtig glänzenden, braungelben Krystallnadeln von Bromdichromazin.

Die Krystalle werden, wenn sich ihre Menge nicht mehr vermehrt, auf einem Filter gesammelt. Das ablaufende Filtrat wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Abdestilliren eine weitere Menge Bromdichromazin liefert.

Um alles Triamidophenol in Bromdichromazin zu verwandeln, bedarf man circa 72 Cc. Brom d. i. circa 200 Gr.

Wir haben aber gefunden, dass eine grössere Ausbeute an Bromdichromazin erhalten werden kann, wenn man etwas mehr Brom hinzusetzt.

Das Bromdichromazin ist nämlich ziemlich schwer durch Aether der Flüssigkeit zu entziehen und man erleidet dadurch grosse Verluste. Geht man aber mit dem Zusatze von Brom etwas weiter, so tritt zwar eine theilweise Zersetzung des Produktes unter Gasentwickelung ein, aber der dabei gebildete Körper, fast unlöslich in Wasser, reisst beim Herausfallen beinahe die ganze Masse des gebildeten Bromdichromazins mit.

Die beste Ausbeute an Bromdichromazin erhielten wir beim Verbrauche von 85—90 Cc. Brom.

Der so entstehende, lichtgelbe, krystallinische Niederschlag (*A*) wird wieder, nachdem er sich nicht mehr vermehrt, auf einem Filter

[1]) Die Bezeichnung ist vom Brom- und Stickstoffgehalt und der dichroïstischen Beschaffenheit des Produktes entnommen.

[2]) A. a. O. S. 216.

gesammelt, gut gewaschen und getrocknet. Zur Reindarstellung des Bromdichromazins wird die Rohausscheidung mit Chloroform am Rückflusskühler gekocht, in welchem das Bromdichromazin vollkommen unlöslich, das späterhin zu beschreibende Zersetzungsprodukt aber sehr leicht löslich ist. Man filtrirt und wäscht das Ungelöste anhaltend mit Chloroform.

Der ungelöst gebliebene Theil wird dann in kochendem Alkohol gelöst, filtrirt und das braungefärbte Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation abdestillirt. Beim Erkalten scheiden sich kleine gelbe, glänzende Blättchen von Bromdichromazin ab, die zur Entfernung der braunen Mutterlauge, welche noch eine gewisse Menge der Verbindung enthält, mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Die Krystalle werden dann abermals in absolutem Alkohol gelöst, mit etwas Thierkohle geschüttelt, die Lösung heiss filtrirt.

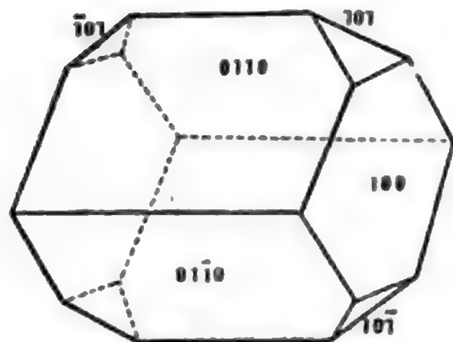
Bei langsamem Verdunsten des Alkohols krystallisirt nun das Bromdichromazin in grossen Krystallen, die man, falls sie nicht schon rein sind, nochmals löst und mit Thierkohle behandelt.

Das Filtrat von der Ausscheidung (*A*) wird mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung lässt sich durch Abdestilliren ziemlich reines, schön krystallinisches Bromdichromazin gewinnen, das auf die angegebene Weise gereinigt wird.

In der ausgeschüttelten, wässrigen Flüssigkeit konnten wir ausser Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und Bromammonium nichts nachweisen.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Bromdichromazin stellt grosse, mehrere Millimeter lange, gelbe, tafel- oder prismenförmige Krystalle dar, die Hr. Ditscheiner zu messen die Güte hatte.

Fig. 1.



Prismatisch:

a . b . c = 1 . 0.8841 . 0.7743.

Beobacht. Flächen 100 . 011 . 101.

		Beob.	Ber.
$011 . 0\bar{1}1$	=	87°50′	*
$011 . 01\bar{1}$	=	92 20	92°10′
100 . 101	=	52 15	*
$101 . 10\bar{1}$	=	—	104 30
$101 . \bar{1}01$	=	75 26	75 30
101 . 011	=	55 10	55 6

Theilbarkeit 101 unvollkommen.

Die schön ausgebildeten Krystalle zeigen einen schwachen, violetten Dichroismus.

Es ist krystallwasserfrei, löst sich, einmal krystallisirt, nur sehr schwer in Aether, ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, Benzol,

Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwierig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, reichlich löslich in diesen beiden beim Kochen.

Für sich erhitzt, färben sich die Krystalle graugrün, dann braun, entwickeln ohne vorher zu schmelzen Bromdämpfe, geben ein unbedeutendes Sublimat von Bromammonium und hinterlassen eine schwerverbrennliche Kohle.

Die alkoholische Lösung des Bromdichromazins reagirt neutral und wird durch die alkoholischen Lösungen von essigsaurem Blei- und Quecksilberoxyd gelb gefällt, auch eine wässrige Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Silber bringt in der alkoholischen Lösung einen gelben Niederschlag hervor. Die Blei- und Silberniederschläge sind ausserordentich zersetzlich. Die Analysen des bei 100° getrockneten Bromdichromazins ergaben folgende Resultate in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	17.20	16.99	16.79	17.38	—	—	—	—	—	—
H	0.75	0.72	0.81	0.68	—	—	—	—	—	—
Br	—	—	—	—	69.79	70.12	69.70	69.82	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	—	3.59	3.93

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Fomel $C_{18}H_8N_3Br_{11}O_7$. Diese verlangt in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	17.17	17.09
H	0.63	0.74
N	3.34	3.76
Br	69.95	69.85

Wir haben, um sicher zu sein, dass das Bromdichromazin chlorfrei sei, dasselbe auch aus dem bromwasserstoffsauren Triamidophenol, welches wir durch Reduction der Pikrinsäure mit Zinn- und Bromwasserstoffsäure dargestellt haben, erzeugt und haben dabei das Bromdichromazin mit denselben Eigenschaften und derselben procentischen Zusammensetzung erhalten.

Das Bromdichromazin vermag sich nicht mit Säuren zu verbinden. Es ist auch selbst nicht die bromwasserstoffsaure Verbindung eines Körpers von der Formel $C_{18}H_7N_3Br_{10}O_7$, denn man kann Bromdichromazin in Schwefelsäure lösen, ohne dass eine Entwickelung von Bromwasserstoff eintreten, oder die Abscheidung einer schwefelsauren Verbindung erfolgen würde. Verdünnt man die schwefelsaure Lösung, so fällt das Bromdichromazin wieder unverändert heraus.

Quecksilberverbindung des Bromdichromazins.

Wird die essigsaure oder akoholische Lösung des Bromdichromazin mit einer Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd versetzt, so bildet sich ein schön lichtgelb gefärbter, deutlich krystallinischer

Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt, zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Essigsäure solange wäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos und frei von Quecksilber ist. Der Niederschlag stellt getrocknet ein ziemlich beständiges Krystallpulver dar, welches sich beim Erhitzen auf 100° C. bräunt und Brom abgiebt, rasch höher erhitzt, verpufft.

Die Krystalle enthalten noch essigsaures Quecksilber, welches sich aber nicht durch Kochen mit Wasser der Verbindung entziehen lässt. Erwärmt man die Krystalle mit Schwefelsäure, so tritt sofort der Geruch von Essigsäure auf. Zur Analyse wurde der Niederschlag unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet. Sie lieferte folgende Werthe:

In 100 Theilen

	I.	II.
Hg	—	44.25
Br	29.36	29.28

Diese Zahlen stimmen auf die Formel $C_{18} Hhg_7 N_3 Br_{11} O_7 + 3 Hg (C_2 H_3 O_2)_2$:

	Berechnet.	Gefunden.
Hg	43.49	44.25
Br	29.10	29.32

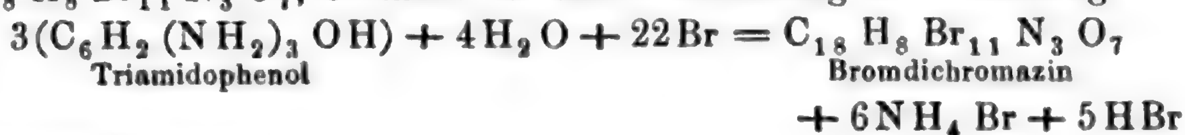
Diese Quecksilberverbindung ist die einzige salzartige Verbindung, die wir aus dem Bromdichromazin erhalten konnten. Es gelingt weder mit Alkalien noch mit alkalischen Erden Verbindungen zu erhalten.

Acetylchlorid ist ohne Einwirkung auf das Bromdichromazin.

In wässerigen Alkalien oder deren kohlensauren Salzen löst sich das Bromdichromazin leicht mit lichtbraungelber Farbe auf, die beim Erwärmen rasch unter Ammoniakentwickelung und totaler Zersetzung in dunkelbraun übergeht.

Auch Natriumamalgam zersetzt die Verbindung unter Ammoniakbildung, aber auch auf diesem Wege erhält man kein brauchbares Produkt.

Mit Kali in der Silberschale verschmolzen erhält man aus der Schmelze nur Oxalsäure. Hat das Bromdichromazin die Formel $C_{18} H_8 Br_{11} N_3 O_7$, so kann für seine Entstehung die Gleichung:



$$\underset{\text{Triamidophenol}}{3(C_6 H_2 (NH_2)_3 OH)} + 4 H_2 O + 22 Br = \underset{\text{Bromdichromazin}}{C_{18} H_8 Br_{11} N_3 O_7} + 6 NH_4 Br + 5 HBr$$

aufgestellt werden.

Bromdichromazin und Schwefelsäure.

Trägt man Bromdichromazin in ein aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Wasser bestehendes Gemisch, so wird es

beim Erwärmen allmälig gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Kocht man hingegen am Rückflusskühler solange bis die anfänglich gelbe Farbe der Lösung in eine braune übergegangen ist, Bromwasserstoffentwickelung beginnt und sich beim Verdünnen einer Probe kein Bromdichromazin mehr abscheidet, so bilden sich nach dem Erkalten bei längerem Stehen blätterförmig zu Krusten vereinigte, braungefärbte Krystalle.

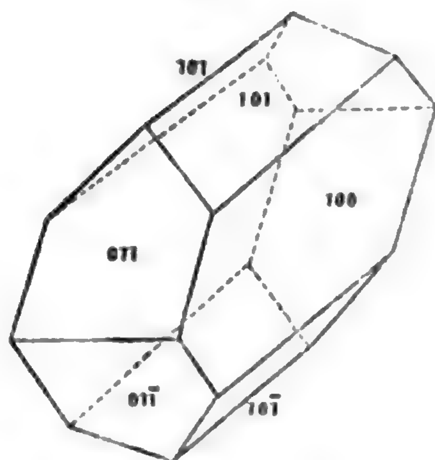
Man sammelt dieselben auf einem Trichter und saugt mittelst der Bunsen'schen Pumpe die saure Flüssigkeit ab. Um diese sehr zerfliesslichen Krystalle zu reinigen, löst man sie am Besten in einer Mischung von gleichen Theilen absoluten Aether und Schwefelkohlenstoff oder Benzol, schüttelt die Lösung in der Kälte mit Thierkohle, filtrirt, verdunstet das Lösungsmittel ganz langsam und erhält dann schwach gelbe, wohlausgebildete Krystalle einer neuen Säure, die wir Bromdichroinsäure nennen wollen. Löst man die Krystalle nochmals und behandelt die Lösung wieder mit Thierkohle, so erhält man nach dem Verdunsten die Verbindung vollkommen farblos.

Die Mutterlauge von der Behandlung mit Schwefelsäure enthält noch einen Theil dieser Substanz neben secundären, harzigen Zersetzungsprodukten und schwefelsaurem Ammon.

Man kann mittelst Aether der Flüssigkeit noch Bromdichroinsäure entziehen, die man nach dem Verdunsten zunächst als einen tiefbraungefärbten Syrup erhält, welcher erst nach langem Stehen krystallinisch erstarrt. Man reinigt ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisiren aus dem angegebenen Lösungsmittel unter Anwendung von Thierkohle.

Die Bromdichroinsäure ist stickstofffrei. Sie stellt im reinsten Zustande, farblose, tafelförmige Krystalle von beträchtlicher Grösse dar, die auch von Hrn. Ditscheiner gemessen wurden.

Fig. 2.



Prismatisch:

a : b : c = 1 : 0.9271 : 0.8146.

Beob. Flächen: 100 . 101 . 011.

	Beob.	Ber.
100 . 101 =	50°50′	*
011 . $01\bar{1}$ =	85 40	*
101 . $\bar{1}01$ =	78 50	79°10′
011 . 101 =	—	64 30
100 . 011 =	90 20	90 0

Die angegebenen Winkelwerthe sind wegen der meist starken Krümmung und Streifung der Krystallflächen nicht vollkommen genau zu bestimmen gewesen.

Die Bromdichroinsäure ist eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz von stark saurer Reaction, stark saurem, hinterher bittren Geschmack, die kohlensaure Salze mit Leichtigkeit zerlegt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Chloroform. Beim Erhitzen zersetzt sie sich schon unter 100°, wird braun, entwickelt ohne zu schmelzen Bromdämpfe und verbrennt endlich unter Rücklassung von Kohle.

Sie wurde im luftleeren Raume getrocknet und gab bei der Analyse folgende Resultate:

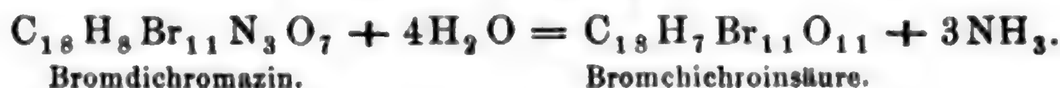
In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	17.09	16.90	—	—	—
H	0.58	0.57	—	—	—
Br	—	—	68.74	69.05	68.89.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$, welche verlangt in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	16.88	16.99
H	0.54	0.57
Br	68.87	68.89.

Die Bromdichroinsäure hat sich demnach aus dem Bromdichromazin nach folgender Gleichung gebildet



$$C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 4H_2O = C_{18}H_7Br_{11}O_{11} + 3NH_3.$$

Bromdichromazin. Bromchichroinsäure.

Die wässrige Lösung der Bromdichroinsäure wird durch salpetersaures Silber, Blei u. s. w. gefällt, allein die entstehenden krystallinischen Niederschläge zersetzen sich in der kürzesten Zeit, unter Bildung des betreffenden Brommetalls vollkommen.

Wässrige oder kohlensaure Alkalien färben die Lösung der freien Säure sehr schnell braun, ebenso wie etwa eine Pyrogallussäurelösung. Es gelingt nur die Salze der Bromdichroinsäure mit alkalischen Erden darzustellen.

Kalksalz. Trägt man in eine kalte, ziemlich concentrirte, wässrige Lösung der Säure kohlensauren Kalk nur so lange ein, als die Lösung noch stark reagirt, schüttelt hierauf mit Aether die ungebundene Säure aus, so erhält man nach dem Verdunsten des Wassers unter der Luftpumpe eine krümliche Krystallmasse, die aus mikroskopisch kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, besteht. Das gebildete, sehr hygroskopische Kalksalz färbt sich an der Luft braungelb, muss daher, nachdem man die Mutterlaugen entfernt hat, gleich im luftleeren Raume getrocknet und der Analyse unterworfen werden.

Die Analysen wiesen einen Ersatz von 3 H durch 3 ca aus. Die Resultate derselben waren in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_4ca_3Br_{11}O_{11}$.
C	16.02	—	—	16.16
H	0.36	—	—	0.29
Br	—	—	65.68	65.84
Ca	—	4.52	—	4.49.

Die wässrige Lösung des Kalksalzes reagirt neutral.

Das Barytsalz, so dargestellt wie das Kalksalz, stellt eine lichtgelb gefärbte, sehr hygroskopische Masse dar, die unter dem Mikroskope aus feinen Nadeln gebildet erkannt wird. Das Salz ist sehr luftempfindlich. Es gab unter der Luftpumpe getrocknet, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_4ba_3Br_{11}O_{11}$.
Ba	13.98	—	13.87
Br	—	59.18	59.39.

Acetylchlorid wirkt auf Bromdichroinsäure nicht ein.

Erhitzt man ein wässrige Lösung der Bromdichroinsäure mit Natriumamalgam, so wird die anfangs braungelb gefärbte Flüssigkeit nach einigen Stunden vollkommen entfärbt.

Das gebildete Reductionsprodukt lässt sich der angesäuerten Lösung durch Aether nur sehr schwierig entziehen und hinterbleibt nach dem Verdampfen des Aethers als ein saurer, bromfreier, höchst luftempfindlicher Syrup, in welchem erst nach sehr langem Stehen nadelförmige Krystallsätze sich zu bilden beginnen.

Die Krystalle aber lassen sich weder von der zähen Mutterlauge trennen noch in ein zur Analyse brauchbares Salz verwandeln, da die Lösung derselben durch Alkalien u. s. w. gleich verändert wird.

Schmilzt man den Syrup mit etwa der fünffachen Menge Aetzkali in der Silberschale, so tritt stürmische Wasserstoffentwickelung auf und man erhält nach dem Auflösen und Ansäuern der Schmelze und Ausschütteln mit Aether, nach dem Verdunsten desselben einen Syrup, der neben Essigsäure Resorcin enthält.

Das Resorcin wurde an seiner Eisenreaction, seinen äusseren Eigenschaften erkannt und durch die Baeyer'sche Phthalsäurereaction sicher nachgewiesen.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Bromdichromazin.

Verdünnte Salpetersäure wirkt auf Bromdichromazin kaum ein. Kocht man dieses jedoch mit concentrirter Salpetersäure, so wird dasselbe langsam unter Bildung von Brom und Brompikrin in ein Oel verwandelt, welches der weiteren Einwirkung der Salpetersäure vollständig widersteht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erstarrt das

Oel zu einer schön krystallisirten Masse, welche mit der Verbindung, die wir durch die Einwirkung von Brom auf Bromdichromazin erhalten haben und die wir gleich beschreiben werden, identisch ist.

Chromsäure oder chromsaures Kali und Schwefelsäure wirken in gleicher Weise.

Uebermangansaures Kali in alkalischer Lösung hingegen zersetzt das Bromdichromazin vollständig.

Einwirkung von Brom und Wasser auf das Bromdichromazin.

Bringt man zu in Wasser vertheiltem Bromdichromazin Brom, so wird dasselbe unter ziemlich starker Gasentwicklung allmälig zersetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur vollendet sich die Reaction erst in mehreren Stunden, im zugeschmolzenen Rohre bei 100° erfolgt sie in wenigen Minuten. An Stelle des Bromdichromazins scheiden sich weisse, glänzende Blättchen eines neuen Körpers aus, die man abfiltrirt, auswäscht, trocknet und zu ihrer weiteren Reinigung in Chloroform löst, welches einen kleinen Theil unzersetzten Bromdichromazins zurück lässt. Durch die langsame Verdunstung des Chloroform kann dieser Körper in grossen, farblosen, starklichtbrechenden Krystallen sofort rein erhalten werden. In dem wässrigen Filtrate von den Krystallen findet sich ausser Bromwasserstoff und Bromammonium nichts vor. Das sich bei der Bildung dieser neuen Substanz entwickelnde Gas ist nur Kohlensäure, vorausgesetzt, dass nicht eine zu grosse Menge von Brom einen Theil des Bromammoniums zersetzt und daraus Stickstoff entwickelt hat.

Wir haben diesen Körper auch immer dann erhalten, wenn wir eine grössere Brommenge als zur Bildung des Bromdichromazins nöthig war, auf das salzsaure Triamidophenol einwirken liessen. Setzen wir so viel Brom zu, dass es auch bei längerem Stehen und Umschütteln nicht mehr verbraucht wurde, so konnten wir die Ausbeute an Bromdichromazin fast auf Null bringen.

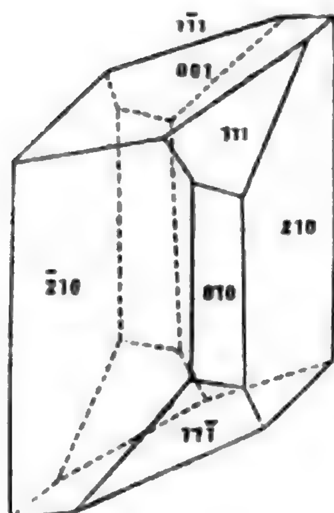
Wir haben uns, um grössere Mengen der neuen Substanz darzustellen, stets des letzteren Weges bedient. Die Reindarstellung dieser Substanz aus der Rohausscheidung erfolgt, wie oben angegeben, nur muss man die Chloroformlösung, welche meist gelb bis gelbroth gefärbt ist, mit Thierkohle entfärben und die erhaltenen Krystalle müssen öfters umkrystallisirt werden, bis man sie farblos erhält.

Lässt man eine nicht zu concentrirte Chloroformlösung dieses Körpers langsam verdunsten, so bilden sich prismenförmige Krystalle, von denen man, um sie wohlausgebildet zu erhalten, die Mutterlauge rasch abgiesst.

Sie sind stark lichtbrechend, farblos und erreichen oft eine bedeutende Grösse.

Die Messung derselben verdanken wir auch der Freundlichkeit des Hrn. Ditscheiner.

Fig. 3.



Krystallsystem: schiefprismatisch.
a : b : c = 0.8019 : 1 : 0.7165 XZ = 64° 23'.
Beobachtete Flächen: 111 . 001 . 010 . 210.

	Beob.	Ber.
$210.2\bar{1}0$ =	41°40'	42° 2'
210.010 =	69 16	69 10
$210.\bar{2}10$ =	138 35	137 20
210.001 =	66 10*	—
001.111 =	50 20*	—
210.111 =	94 20*	—
001.210 =	113 40	113 50
111.210 =	65 5	65 20
111.010 =	61 40	61 20
$111.1\bar{1}1$ =	—	57 20

Die Flächen 0 0 1, 2 0 1 und 0 1 0 sind eben und gut spiegelnd, während 1 1 1 gekrümmt, so dass die Winkel dieser Fläche mit andern nur durch wiederholte Messungen genau bestimmt werden konnten.

Die Krystalle sind in kaltem und kochendem Wasser absolut unlöslich. Sie lösen sich leicht und unverändert in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und reinem Aether. In verdünntem oder absolutem Alkohol lösen sie sich, werden aber hierbei theilweise zersetzt. Beim Verdunsten des Alkohol scheidet sich nur ein kleiner Theil der Verbindung unverändert aus, während die grössere Menge in Form eines chloroformartig riechenden, rothbraunen Oeles abgeschieden wird.

Eine ätherische oder alkoholische Lösung dieses Körpers ieagirt neutral. Die Krystalle sind geschmacklos, erzeugen aber nach längerer Zeit auf der Zunge ein anhaltendes Brennen. Obzwar die Substanz schon unter siedendem Wasser schmilzt, liegt ihr Schmelzpunkt doch zwischen 107—109° C. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt ein kleiner Theil, der grössere aber wird unter Bildung von Bromdämpfen und Braunfärbung bei circa 200° total zersetzt. Auf dem Platinblech erhitzt, hinterlässt die Substanz [1]) eine schwerverbrennliche Kohle. Die Analyse dieser krystallwasserfreien, unter der

[1]) Die Substanz ist stickstofffrei. Sie wurde zur Analyse mehrmals aus absolutem Aether umkrystallisirt.

Luftpumpe getrockneten Substanz lieferte in Procenten folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	6.83	6.68	6.71	—	—	—
Br	—	—	—	91.08	89.78	90.15.

Diese Zahlen stimmen am besten auf die Formel $C_3 Br_6 O$, welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	6.76	6.74
Br	90.22	90.33.

Die Formel ist die des Hexabromacetons und wir glauben durch die gleich zu beschreibenden Zersetzungsprodukte beweisen zu können, dass der Körper wirklich Hexabromaceton ist.

Wir unterwarfen ihn folgenden Reactionen:

I. Einwirkung der Alkalien.

Kocht man die Substanz mit verdünntem Aetzkali oder Aetznatron, so bildet sich ein flüchtiges Oel. Um dieses Oel zu erhalten, liessen wir zu 20 Gr. der Substanz in einen geräumigen Kolben nach und nach eine (1 : 20) verdünnte Lösung von chemisch reinem, kohlensäurefreiem, aus metallischem Natrium erzeugten Aetznatron zufliessen. Beim Kochen destillirt mit den Wasserdämpfen ein schweres Oel, welches einen süsslich-chloroformartigen Geruch besitzt. Die angewandte Substanz verschwindet dabei allmälig. Das Oel hatte nach dem Trocknen über Chlorcalcium den Siedepunkt 151° C., das specifische Gewicht 2.79 und ergab einen Bromgehalt, welcher die Identität mit Bromoform zweifellos machte. Es wurde erhalten in 100 Theilen:

Br 94.72 $CH Br_3$ Br 94.81.

Im Destillationsrückstande konnten ausser kohlensaurem Natron nur Spuren von Bromnatrium und Ameisensäure nachgewiesen werden.

Offenbar sind die letzteren nur secundäre Zersetzungsprodukte des Bromoforms. Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:

$$C_3 Br_6 O + 2 Na O H = 2 C H Br_3 + C Na_2 O_3.$$

Diese erfordert aus 20 Gr. Substanz eine Ausbeute von 19.8 Gr. Bromoform. Der Versuch lieferte 15.7 Gr.

Wasser zersetzt das Hexabromaceton bei höherem Druck und höherer Temperatur wie das Aetznatron. Am schnellsten erfolgt die Reaction bei 180° C.

II. Einwirkung der Salpetersäure.

Salpetersäure, auch rothe rauchende, wirkt selbst bei anhaltendem Kochen auf die Verbindung nicht ein. Das Hexabromaceton wird hierbei gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert aus.

Im zugeschmolzenen Rohre durch einige Stunden auf 150° erhitzt, zerfällt die Substanz durch die Einwirkung der Salpetersäure. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Kohlensäure und Untersalpetersäure, im Rohre verbleibt ein schweres Oel und noch unverbrauchte Salpetersäure. Nach der Trennung von der Säure erstarrt das Oel bei niederer Temperatur und kann leicht an seinen äussern Eigenschaften, sowie an seinem Bromgehalt als Brompikrin erkannt werden.

Wir erhielten in Procenten:

Br 80.74 $CBr_3(NO_2)$ Br 80.53.

Die Zersetzung lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_3Br_6O + 4NHO_3 = 2CBr_3(NO_2) + 2H_2O + CO_2 + N_2O_4.$$

III. Einwirkung von Ammoniak.

Durch Behandlung des Pentabromacetons mit Ammoniak erhielt Cloëz [1]) neben Bromoform Dibromacetamid. Es war daher zu erwarten, dass das Hexabromaceton bei gleicher Behandlung Tribromacetamid liefern werde. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Es erfolgt die Bildung desselben quantitativ und ohne Entstehung von secundären Produkten, wenn man trocknes Ammoniakgas durch eine Röhre über das in einem Schiffchen befindliche Hexabromaceton leitet. Dasselbe erwärmt sich zunächst, schmilzt und es beginnt die Destillation eines Oeles, welches leicht als Bromoform erkannt wurde. Die anfänglich geschmolzene Masse erstarrt dann wieder und man muss um alles Bromoform zu entfernen, so lange erwärmen bis sich das gebildete Tribromacetamid zu verflüchtigen beginnt. Nach dem Auskühlen der Röhre erstarrt das gebildete Produkt zu einer gelblich-weissen krystallinischen Masse, die man zu ihrer Reinigung in viel Wasser oder in verdünntem Weingeist löst und mit etwas Thierkohle entfärbt. Nach dem Abfiltriren und Auskühlen krystallisirt die Verbindung in schönen, weissen Blättchen vom Aussehen der Benzoësäure, die falls sie nicht vollkommen rein sein sollten, nochmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden. Die Analysen der bei 105° getrockneten Substanz gaben:

	I.	II.	III.	IV.
C	8.21	—	—	—
H	0.75	—	—	—
Br	—	81.10	80.98	—
N	—	—	—	4.56

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXII, 121.

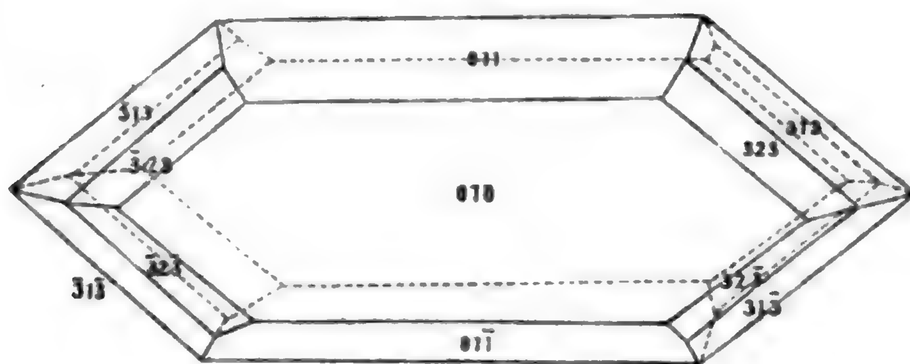
Diese Zahlen stimmen mit denen des Tribromacetamid vollkommen:

	$C_2Br_3ONH_2$.	Gefunden im Mittel.
C	8.10	8.21
Br	81.08	81.04
N	4.72	4.56
H	0.67	0.75

Das Tribromacetamid schmilzt unter kochendem Wasser und löst sich in demselben ziemlich schwierig auf. Es ist in kaltem Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff schwer, in der Siedhitze jedoch darin leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether.

Aus einer nicht zu concentrirten Lösung desselben in Benzol, kann man das Tribromacetamid, beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels unter einer Glocke, in grossen schönen Krystallen erhalten, die ebenfalls Hr. Ditscheiner freundlichst einer Messung unterzog.

Fig. 4.



Krystallsytem: prismatisch.

a : b : c = 1 : 0.8911 : 0.5232.

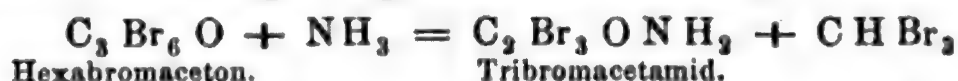
Beob. Flächen 0 1 0 . 0 1 1 . 3 2 3 . 3 1 3.

	Beob.	Ber.
0 1 1 . 0 1 0 =	59° 35′	*
0 1 1 . 0 $\bar{1}$ 1 =	60 51	60° 50′
3 1 3 . 0 1 0 =	80 10	*
3 2 3 . 0 1 0 =	70 48	70° 50′
0 1 1 . 3 1 3 =	32 57	33 10
0 1 1 . 3 2 3 =	27 22	27 40
3 1 3 . 3 1 $\bar{3}$ =	121 40	121 38
3 1 3 . 3 $\bar{1}$ 3 =	19 49	19 40
3 2 3 . 3 2 $\bar{3}$ =	113 29	113 38
3 2 3 . 3 $\bar{2}$ 3 =	38 16	38 20.

Das Tribromacetamid hat änfänglich einen süssen Geschmack, erzeugt jedoch nach einiger Zeit auf der Zunge ein heftiges Brennen.

Die Lösungen desselben reagiren neutral. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Der Schmelzpunkt liegt bei 119—121°. Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt es, sublimirt theilweise, während die grössere Menge unter Abgabe von Brom und Bildung von Bromwasserstoff und Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle sich total zersetzt. Das Tribromacetamid lässt sich nicht unzersetzt destilliren, in einem indifferenten Gasstrom ist es aber unzersetzt flüchtig.

Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Hexabromaceton.}}{C_3Br_6O} + NH_3 = \underset{\text{Tribromacetamid.}}{C_2Br_3ONH_2} + CHBr_3$$

Das Tribromacetamid wird durch Alkalien beim Kochen zerlegt. Die Produkte der Reaction sind Bromoform, Ammoniak und Kohlensäure.

Schwefelsäure erzeugt daraus schwefelsaures Ammon und Tribromessigsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Tribromacetamid}}{C_2Br_3ONH_2} + H_2O = NH_3 + \underset{\text{Tribromessigsäure}}{C_2Br_3HO_2}$$

Wir haben die Spaltung in der Weise ausgeführt, dass wir Tribromacetamid mit einem Gemisch von circa 3 Theilen SH_2O_4 und 2 Theilen H_2O in einem Kolben mit Rückflusskühler durch mehrere Stunden auf einer Temperatur von 130—140° C. erhielten. Das Tribromacetamid wird hierbei gelöst, die Lösung färbt sich lichtgelb und es scheidet sich, vorausgesetzt, dass eine grössere Menge von Tribromacetamid verwendet wurde, ein schweres Oel ab, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch erstarrt. War die Menge der Substanz aber gering, so unterbleibt die Abscheidung des Oeles und es erfüllt sich die Flüssigkeit beim Erkalten mit schönen, nadelförmigen Krystallen, die man auf einem Trichter sammelt und von der überschüssigen SH_2O_4 durch Absaugen mit der Pumpe befreit.

Die Krystalle werden zu ihrer Reinigung am besten aus absolutem Aether umkrystallisirt, man bekommt nach dem Verdunsten desselben unter dem Recipienten der Luftpumpe nach einigen Tagen schöne Krystalle von Tribromessigsäure, die den Schmelzpunk- von 128—130° C. zeigen und alle Eigenschaften besitzen, wie sie zuletzt von L. Schäffer [1]) angegeben wurden.

Durch Alkalien wurde dieselbe in Bromoform und Ameisensäure zerlegt.

Die Brombestimmung ergab in Procenten:

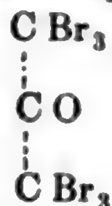
Br 80.66, $C_2Br_3HO_2$ Br 80.80.

[1]) Diese Berichte IV, S. 382.

Auch die Analyse eines aus ihr dargestellten Silbersalzes stellte die Identität des Produktes mit Tribromessigsäure ausser Zweifel. Sie ergab in 100 Theilen:

$$Ag: 26.51, \quad C_2Br_3AgO_2 : Ag\ 26.73.$$

Ist schon durch die bisher beschriebenen Zersetzungen des aus Bromdichromazin erhaltenen Körpers seine Formel



festgestellt, so liefert die Bildung des Isopropylalkohols aus demselben dafür einen weiteren Beleg.

IV. Einwirkung von Natriumamalgam.

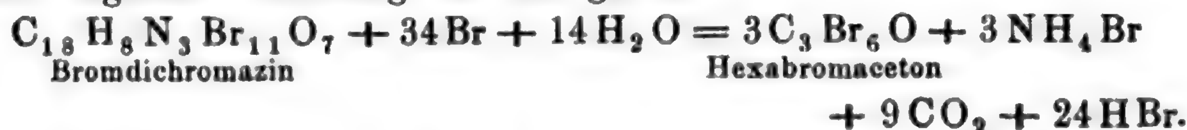
Man erhält aus dem Hexabromaceton leicht Isopropylalkohol, wenn man dasselbe in chemisch reinem Methylalkohol (aus Oxalsäuremethylester) auflöst, in die Lösung nur solange Wasser eingiesst, als keine Abscheidung des Hexabromacetons erfolgt und dann flüssiges Natriumamalgam einträgt. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei sehr stark, das Natriumamalgam wird rasch verbraucht, und man muss durch Abkühlung die Einwirkung mässigen.

Naht sich die Reaction ihrem Ende, so erhält man die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Natriumamalgam am Rückflusskühler durch einige Zeit im Sieden und destillirt aus dem Wasserbade, nach Entfernung des Amalgams, ab. Man erhält nach der Entwässerung des Rohdestillates durch wiederholtes Fractioniren eine bei 85° siedende Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Isopropylalkohols zeigt und bei der Analyse in Procenten bezeichnet, gab:

	Gefunden.	C_3H_8O.
C	59.87	60.00
H	13.48	13,33.

Die Bildung des Hexabromacetons aus dem Bromdichromazin, welche neben Kohlensäureentwickelung und Bildung von Bromammonium sehr glatt erfolgt, haben wir quantitativ ausgeführt.

Wir erhielten bei einem Versuche aus 509 Gr. Bromdichromazin bei Hinzugabe von 12 Gr. Brom 5.98 Gr. Hexabromaceton. Es kann daher die Bildung desselben aus dem Bromdichromazin nach folgender Gleichung vor sich gehen



$$\underbrace{C_{18}H_8N_3Br_{11}O_7}_{\text{Bromdichromazin}} + 34Br + 14H_2O = 3\underbrace{C_3Br_6O}_{\text{Hexabromaceton}} + 3NH_4Br$$
$$+ 9CO_2 + 24HBr.$$

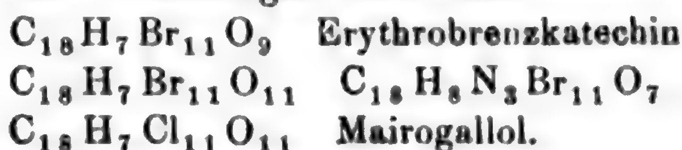
Diese verlangt aus 5.09 Gr. Bromdichromazin eine Ausbeute von 6.46 Gr. Hexabromaceton.

Eine Constitutionsformel des Bromdichromazins, sowie seines Derivates, der Bromdichroinsäure aufzustellen, geht wohl darum nicht an, weil die Bildung des Hexabromacetons das Produkt einer viel zu tief gehenden Reaction ist und der Umstand, dass aus der Bromdichroinsäure Resorcin entsteht, allein nicht genügt, irgend eine Formel zu rechtfertigen. Wohl aber dürfte die Bromdichroinsäure und mit ihr das Bromdichromazin im nächsten Zusammenhange mit den von Stenhouse[1]) durch die Einwirkung von Chlor und Brom auf das Pyrogallol und die Gallussäure erhaltenen Körpern stehen.

Stenhouse erhielt durch die Einwirkung von Brom auf das Pyrogallol eine Verbindung, welcher er die Formel $C_{18}H_4Br_{14}O_6$ (Xanthogallol) giebt, diese konnte er durch Behandlung mit NaOH in die Verbindung $C_{18}H_7Br_{11}O_9$ überführen.

Die Einwirkung von Chlor auf die Gallussäure lieferte ihm die Verbindung $C_{18}H_7Cl_{11}O_{11}$ (Mairogallol).

Die Reihe der Verbindungen wäre dann



$C_{18}H_7Br_{11}O_9$ Erythrobrenzkatechin

$C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$ $C_{18}H_8N_3Br_{11}O_7$

$C_{18}H_7Cl_{11}O_{11}$ Mairogallol.

Die Bromdichroinsäure wäre dann die dem Mairogallol entsprechende Bromverbindung, während das Bromdichromazin vielleicht ein Azoprodukt der Bromdichroinsäure darstellt.

Wien, Univ. Laborat. des Prof. v. Barth.

296. A. Ladenburg: Ueber Ammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Zur Bestätigung der von mir vertretenen Ansicht von der Existenz zweier isomerer Verbindungen mit den Formeln

$N(C_2H_5)_3C_7H_7J$ und $NC_7H_7(C_2H_5)_2, C_2H_5J$

und zur Widerlegung der von V. Meyer vorgebrachten Behauptung, die Verschiedenheit im Verhalten der zwei Körper gegen HJ beruhe auf der Verunreinigung des einen mit einem Harz oder dergl. führe ich folgenden Versuch an:

Eine Lösung von Triäthylbenzylammoniumchlorür, welche in der früher von mir ausführlich beschriebenen Weise dargestellt und gegereinigt worden war, wurde mit Hülfe von Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Jodür verwandelt, und die erhaltene neutrale Lösung auf dem Wasserbad etwas eingedampft. Von der so gewonnenen mässig concentrirten, ganz klaren und keine Spur eines

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXXVII, 190 u. CLXXIX, 285.

Harzes enthaltenden [1]) Lösung des Jodürs gaben einige Tropfen im Reagenzrohr mit Jodwasserstoffsäure von 1.4 spec. Gew. gekocht sofort sehr starken Jodbenzylgeruch, wovon ich mich mehrmals bei verschiedenen Proben überzeugt habe. Diese Lösung wurde nun in den Exsiccator gebracht und mehrere Tage sich selbst überlassen. Sie war dann fast vollständig zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Einige der so gewonnenen Krystalle wurden nun ohne jede Reinigung in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.4) übergossen und gekocht. Es war kaum mehr etwas zu riechen, der Geruch war so schwach, dass man zweifelhaft wurde, ob er von Jodbenzyl herrühre oder nicht. Der noch vorhandene Inhalt der Schale wurde wieder in Wasser gelöst und abermals in dem Exsiccator stehen gelassen. Nachdem jetzt vollständige Krystallisation eingetreten war, wurde der Versuch mit Jodwasserstoff wiederholt. Nun zeigte sich absolut kein Geruch, was auch wieder mit mehreren Proben des Rückstandes wiederholt wurde. Auch die übrig gebliebene Menge Substanz in der Schale mit wenig Wasser gelöst, wodurch eine farblose klare Lösung entstand, wurde ebenso auf ihr Verhalten gegen HJ geprüft. Auch hier war beim Kochen durchaus kein Jodbenzylgeruch zu bemerken.

Denselben Versuch habe ich dann nochmals mit einer anderen Lösung des Jodürs von einer anderen Darstellung herrührend mit gleichem Erfolg wiederholt.

Diese Thatsachen lassen sich meiner Ansicht nach nur durch die von mir früher ausgesprochene Hypothese, wonach das eine durch HJ zersetzbare Jodür bei der Krystallisation in das andere beständige Jodür übergeht, erklären. Würde, wie Meyer annimmt, der Jodbenzylgeruch von einem Harz oder irgend welcher anderen Verunreinigung herrühren, so musste diese bei den Krystallen bleiben und da keinerlei Reinigung der Lösungen und der Krystalle vorgenommen wurde, so hätte der nach der Verdunstung des Wassers bleibende Rückstand dieselbe Reaction zeigen müssen wie vorher. Da dem nicht so war, so scheinen mir die Einwendungen gegen meine Ansichten definitiv widerlegt zu sein. [2])

---

[1]) Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass ich niemals die Bildung eines Harzes bei der Behandlung des Jodürs mit HJ beobachtet habe.

[2]) Obgleich es nicht meine Absicht ist, die einzelnen Angaben der Meyer'schen Entgegnung zu discutiren, so muss ich doch mit Entschiedenheit den mir gemachten Vorwurf eines „ganz unbegreiflich scheinenden" Widerspruchs zurückweisen, da derselbe nur auf einem durchaus ungenauen Citat meiner Angaben beruht. Meyer schreibt (S. 968): „Ganz unbegreiflich aber erscheint die Annahme einer solchen Umlagerung im vorliegenden Fall; denn wie sollte ein Salz, das sich beim einmaligen Eindampfen mit HJ im Wasserbad zu der nicht zersetzbaren, kein

297. A. Ladenburg: Ueber Benzolformeln.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Wenn ich auf diesen nun schon so häufig behandelten Gegenstand zurückkomme, so geschieht es mit Rücksicht auf eine kürzlich in diesen Berichten erschienene Notiz von van't Hoff[1]). Dort versucht der Autor nachzuweisen, dass bei der Prismaformel ebenso wenig wie bei der Sechseckformel die 2 Ortho- und die 2 Metastellungen unter einander gleich seien: van't Hoff findet eben die 2 nebenstehenden Formeln „absolut" verschieden.

Ich kann ihm hierin nicht beistimmen. Van't Hoff trägt in die Formeln etwas hinein, welches ich und die meisten Chemiker mit mir

Fig. 1.

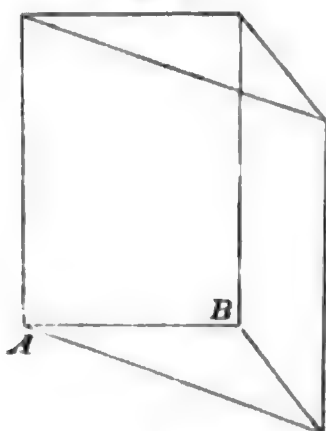
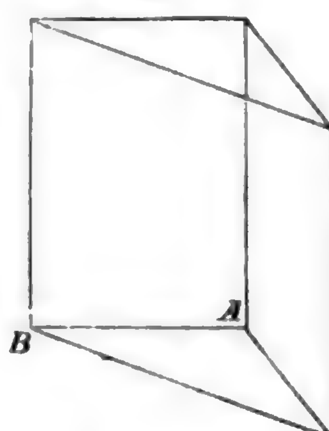


Fig. 2.



absichtlich daraus fernhalten. Ich meine räumliche Vorstellungen. Das was ich unter einer Formel verstehe und was ich dadurch darstellen will, habe ich an verschiedenen Orten, besonders aber in der von van't Hoff citirten Schrift: Theorie der aromatischen Verbindungen S. 23 ausgesprochen:

> Durch die Formel soll Rechenschaft gegeben werden von Zusammensetzung, Molekulargrösse und der Bindungsweise der Atome.

Van't Hoff wird zugeben müssen, dass von diesem Standpunkt aus die 2 obigen Formeln „absolut" gleich sind und dass also für mich und für alle Chemiker, welche durch die Formeln nur Bindungsweise der Atome ausdrücken wollen, die Prismenformel wirklich das leistet, was ich von ihr behauptet habe.

Es ist nicht meine Absicht zu untersuchen, in wie weit es einstweilen überhaupt möglich oder berechtigt ist, Formeln zu räum-

Jodbenzyl liefernden Modification umlagert, sich stundenlang mit HJ unter fortdauernder Jodbenzylentwicklung destilliren lassen?"

Ich hatte S. 566 dagegen gesagt: „Mir scheint daher nur die Hypothese übrig zu bleiben, das zunächst entstandene und in Lösung befindliche Triäthylbenzylammoniumjodür verwandle sich beim Eindampfen (selbstverständlich ohne HJ) zur Trockne oder bei nachheriger Krystallisation mehr oder weniger vollständig zu einem isomeren durch HJ nicht zersetzbaren Körper".

[1]) Diese Berichte IX, 1881.

lichen Vorstellungen zu benutzen, doch möchte ich mir noch eine kurze Bemerkung erlauben. Wenn van't Hoff's räumliche Anschauungen ihm wirklich nicht gestatten, die beiden obigen Formeln für identisch zu erklären, so bitte ich ihn, sich für seine Specialzwecke

Fig. 3.

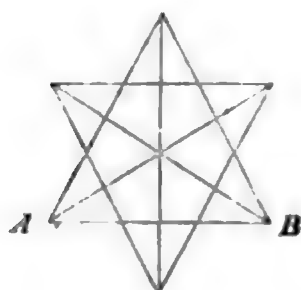
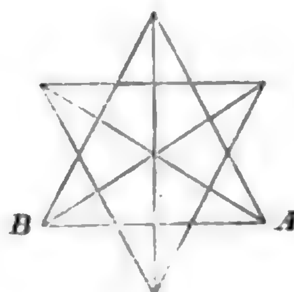


Fig. 4.



einer anderen Benzolformel zu bedienen, welche von mir im Jahre 1869 [1]), als ich zum ersten Mal Sechseck und Prisma einander gegenüberstellte, neben dem Prisma aufgeführt wurde und für mich allerdings mit diesem identisch ist. Es ist das sogenannte Davidskreuz.

Auch van't Hoff wird die 2 nebenstehenden Formeln „absolut" identisch finden müssen.

---

298. R. Nietzki: Ueber amidirte Azoverbindungen der Toluylreihe.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Im Anschluss an die früher [2]) mitgetheilten Versuche schien es mir von Interesse, auch das Verhalten des Metatoluidins gegen salpetrige Säure einem näheren Studium zu unterziehen.

Ich stellte mir diese Base nach dem von Beilstein und Kuhlberg gegebenen Verfahren aus Metanitroparatoluidin dar.

Die Ausbeute betrug beiläufig etwa 10 pCt. des in Arbeit genommenen Paratoluidins.

Gegen salpetrige Säure verhielt sich das Metatoluidin dem Orthotoluidin durchaus analog. In alkoholischer Lösung oder auf einer Kochsalzlösung schwimmend mit diesem Agens behandelt, geht es mit Leichtigkeit in das entsprechende Metaamidoazotoluol über.

Die Salze dieser Base zeichnen sich vor den früher beschriebenen Isomeren durch viel geringere Löslichkeit aus. Das Chlorhydrat wurde, da es sich in Wasser nur sehr wenig löste, aus siedendem, salzsäurehaltigen Alkohol umkrystallisirt.

[1]) Diese Berichte II, 140.

[2]) Ebendaselbst X, Heft 7.

Es bildet lange, dunkelstahlblaue Nadeln, die sich selbst in heissem Alkohol ziemlich schwierig lösen. Wie alle hierher gehörigen Verbindungen wird es durch Wasser zersetzt. Die saure Lösung des Chlorhydrats wie der übrigen Salze besitzt eine schön rothe Farbe. Die daraus abgeschiedene Base krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, breiten Nadeln, die bei 80° (uncorr.) schmelzen.

Ich habe mich damit begnügt, die Zusammensetzung des Körpers durch Analyse des Platinsalzes festzustellen.

Letzteres bildet feine, in Wasser und Alkohol fast unlösliche Blätter, die einen gelblichen Metallschimmer zeigen. Für die Analyse wurde es bei 130° C. getrocknet.

	Theorie $(C_{14}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$	Versuch.
Pt	22.88	22.74

Bringt man salzsaures Metatoluidin in alkoholischer Lösung mit Paradiazoamidotoluol zusammen, so erfolgt gleichwie beim Orthotoluidin eine Umsetzung in der Art, dass unter Austritt von Paratoluidin ein Metamidoparaazotoluol gebildet wird.

Diese Base krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelben Blättern, deren Schmelzpunkt bei 127° C. (uncorr.) liegt, mit dem des Orthoamidoparaazotoluols also fast zusammenfällt.

Das Chlorhydrat krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten, stahlblauen Blättern, ist sonst dem der vorigen Verbindung sehr ähnlich. Das Chlorplatinat bildet kleine, broncegläuzende, sehr schwer lösliche Nadeln, welche bei 130° getrocknet eine der Formel $(C_{14}H_{15}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$ entsprechende Zusammensetzung haben.

	Theorie.	Versuch.
Pt	22.88	22.62.

Für die Constitutionsfrage der Amidoazoverbindungen war es von Wichtigkeit die Reductionsprodukte der vorliegenden Verbindungen näher zu studiren. Stand in diesem Falle die Amidogruppe zur Azogruppe in der Parastellung, so musste das entstehende Toluylendiamin mit dem kürzlich [1]) als Paradiamidotoluol beschriebenen Körper identisch sein, denn im Falle die Stellen 1 und 4 im Benzolkern durch gleiche Gruppen besetzt sind, müssen die 4 übrigen Stellen gleichwerthig sein.

Ebenso müsste sich daraus dasselbe Toluchinon erhalten lassen, wie denn auch, wenn den Chinonen consequent die 1 : 4 Stellung zukommt, nur 1 Toluchinon möglich ist.

In Folge der Schwierigkeiten, welche hier die Beschaffung des Materials bereitete, habe ich die Diamidoverbindung nicht zu isoliren

[1]) Diese Berichte X, Heft 8.

versucht, sondern bin direct zu dem leichter zu charakterisirenden Chinon übergegangen.

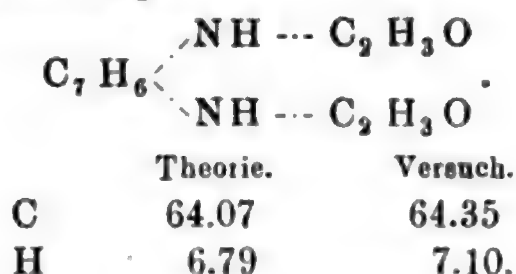
Hier stiess ich nun auf einen Umstand, welcher mich lange Zeit beschäftigt hat.

In meiner Mittheilung über das Paradiamidotoluol hatte ich einer prachtvoll grünen Farbenreaction erwähnt, welche diese Base mit oxydirenden Agentien giebt. Hr. O. N. Witt[1]), welcher gleichzeitig diese Base entdeckte, führt obige Reaction ebenfalls als für selbige charakteristisch an.

Wurde nun eine der beschriebenen Acetverbindungen mit Zinn und Salzsäure reducirt, so gab das erhaltene Produkt keine Spur dieser Reaction, gleichwohl konnte daraus ein Chinon erhalten werden, welches sich mit dem unlängst beschriebenen Toluchinon in allen Stücken identisch zeigte. Es schmolz wie die dieses bei 67° C., das daraus dargestellte Hydrochinon bei 124° C. Auch in Krystallform u. s. w. zeigten diese Körper sich völlig übereinstimmend.

Ich hatte nun mittlerweile das Paradiamidotoluol zum näheren Studium seiner Eigenschaften in etwas grösserer Menge dargestellt, und fand jetzt, dass bei sorgfältigerer Reinigung desselben die grüne Reaction immer schwächer wurde.

Die Base siedete constant zwischen 273—274° C. und krystallisirte aus Benzol in farblosen, bei 64° schmelzenden Blättern. Dennoch war es zur völligen Reinigung nöthig, dieselbe in ein Acetylderivat zu verwandeln. Letzteres konnte am leichtesten durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhalten werden. Es krystallisirte aus heissem verdünnten Alkohol in grossen, farblosen Prismen. Die Analyse entsprach der Zusammensetzung:



$$C_7H_6 \left\langle \begin{array}{l} NH - C_2H_3O \\ NH - C_2H_3O \end{array} \right. .$$

	Theorie.	Versuch.
C	64.07	64.35
H	6.79	7.10.

Wurde der durch öfteres Umkrystallisiren gereinigte Körper mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf ca. 150° erhitzt, so erhielt man das Chlorhydrat des Diamidotoluols im Zustande völliger Reinheit, und dieses zeigte nun keine Spur der grünen Reaction mehr.

Der Umstand, dass bei Reduction des Orthoamidoazotoluols gleichzeitig Orthotoluidin gebildet wird, brachte mich auf die Vermuthung, dass diese Base hier eine Rolle spiele. Es genügte denn in der That auch der Zusatz einer ganz geringen Spur eines Orthotoluidinsalzes, um die Reaction in ihrer vollen Schärfe erscheinen zu

[1]) Diese Berichte X, Heft 8.

lassen. Da letzteres für sich allein die Reaction nicht zeigt, so muss hier ein dem Rosalinbildungsprocess ähnlicher Vorgang angenommen werden.

Da hier die beiden andern Toluidine, wie ich mich überzeugt habe, ohne Wirkung sind, so giebt dieses Verhalten des Paradiamidotoluols ein äusserst empfindliches Reagens auf Orthotoluid ab. Eine Lösung, welche in 10000 Theilen 1 Theil des Letzteren enthält, wird nach Zusatz von etwas Paradiamidotoluol durch Eisenchlorid noch ziemlich intensiv grün gefärbt, während im Verhältniss von 1 : 100000 die Färbung noch eben sichtbar ist.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass sämmtliche Aniline des Handels diese Reaction zeigen, dass das aus Indigo dargestellte Anilin dieselbe ziemlich stark giebt, bestätigt die schon von Rosenstiehl beobachtete Thatsache, dass dieses erhebliche Mengen von Orthotoluidin enthält.

Das aus dem Metaamidoazotoluol erhaltene Basengemisch zeigte denn auch die Reaction in ihrer vollen Intensität wenn man ihm eine Spur Orthotoluidin zufügte, es unterlag somit keinem Zweifel dass hier das nämliche Diamidotoluol gebildet war.

Die vorliegenden Thatsachen geben ein weiteres Argument für die 1 : 4 Stellung der Chinone und der denselben entsprechenden Diamine. Kommt dem Orthotoluidin in die 1 : 2, dem Metatoluidin die 1 : 3 Stellung zu, so liegen zwei Möglichkeiten vor, in denen aus beiden dasselbe Diamin, resp, Chinon entstehen könnte. Diesem könnte in einem Falle die 1 : 2 : 5 im andern die 1 : 2 : 3 Stellung zukommen. (Die Methylgruppe auf 1 stehend).

Wäre letztere Stellung die zutreffende, so ständen die Amidogruppen oder Sauerstoffatome zu einander in der 1 : 2 Stellung und es wäre demgemäss noch ein zweites Toluchinon von der Stellung 1 : 3 ; 4 möglich. Dieses müsste sowohl aus dem Para- als aus dem Metatoluidin darstellbar sein. Nun haben aber Beilstein und Kuhlberg aus dem Metanitroparatoluidin bereits ein Toluylendiamin dargestellt, welchem ohne Zweifel die leztere Stellung zukommt, welches jedoch kein Chinon giebt.

Andererseits ist für ein anderes, ebenfalls von Kuhlberg und Beilstein aus Metanitroorthotoluidin dargestelltes Toluylendiamin die 1 : 2 : 3 Stellung sehr wahrscheinlich, so dass für das vorliegende nur die 1 : 2 : 5 Stellung übrigbleibt. Der Umstand, dass es Southworth[1]) nicht gelang, aus Parakresol gechlorte Toluchinone zu erhalten, sowie das früher erwähnte Verhalten des Paratoluidins bei der Bildung von Azoverbindungen sprechen ferner gegen die Annahme einer 1 : 3 : 4 Stellung in den beschriebenen Körpern.

[1]) Liebig's Annalen 168, 268.

In den amidirten Azoverbindungen scheint übrigens die Parastellung der Amidogruppe zur Azogruppe eine allgemeingültige zu sein. Abgesehen von der Thatsache, dass das Amidoazobenzol, die vier beschriebenen Amidoazotoluole, sowie das Amidoazonaphtalin chinonbildende Diamine geben, hat Hr. Otto N. Witt[1]) in seiner kürzlich mitgetheilten Arbeit über das Chrysoidin nachgewiesen, dass auch in dieser Verbindung obige Stellung statt hat.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

299. E. Widnmann: Ueber Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die Notiz von Leo Liebermann in diesen Berichten, X, S. 1036 „Ueber Nitrobenzoësäuren" veranlasst mich vorläufig einige Schmelzpunktbestimmungen von Gemischen der isomeren Nitrobenzoësäuren mitzutheilen.

Die freien Nitrobenzoësäuren wurden aus den gut krystallisirten Barytsalzen, von welchen das der Ortho- und Parasäure von Herrn Karl Haushofer krystallographisch untersucht wurden, abgeschieden.

Orthonitrobenzoësäure:	Schmelzpunkt	149°
Metanitrobenzoësäure:	-	140—141°
Paranitrobenzoësäure:	-	238°.

Das Gemisch gleicher Moleküle der 3 isomeren Säuren schmilzt bei 137—180°.[2])

Schmelzpunkt von Gemischen der verschiedenen Nitrobenzoësäuren.

Mischungs-Verhältniss	Ortho u. Meta	Ortho u. Para	Meta u. Para
10 : 10	92—98°	200°	165—205°
10 : 5	125°	142—190°	127—185°
10 : 1	140°	141°	130—155°
10 : 0.5	144°	145°	132—133°
10 : 0.2	146°	147°	134—135°
10 : 0.1	146°	145°	135—136°
0.1 : 10	132—135°	233—237°	236—238°
0.2 : 10	132—134°	228—235°	232—237°
0.5 : 10	132—140°	222—235°	215—234°
1 : 10	132—133°	200—225°	205—230°
5 : 10	112°	210—216°	195—208°

---

[1]) Diese Berichte X, Heft 8.

[2]) In allen Fällen, wo zwei weiter auseinanderliegende Temperaturgrade angegeben sind, bezeichnen die niedrigsten das anfangende Erweichen, die höchsten den Punkt, bei welchem vollständige Schmelzung eingetreten ist.

In einer ausführlichen Abhandlung werde ich noch Näheres über die Aenderung des Schmelzpunktes der Metasäure und ihrer Gemische, je nachdem man die geschmolzene Masse rasch oder langsam erkalten lässt, mittheilen.

Zum Schlusse bemerke ich noch mit Hinweis auf eine Angabe von L. Liebermann (diese Berichte X, 862), dass nicht nur die Benzoësäure, sondern auch die drei Nitrobenzoësäuren ebenfalls, wenn auch in weit geringerem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

München, den 13. Juni 1877.

Laboratorium des Polytechnikums.

---

300. Rud. Biedermann: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf aromatische Diamine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXII.)

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

Im Verlauf meiner Untersuchung über die Einwirkung der Anhydride zweibasischer Säuren auf zweisäurige Basen habe ich mich des Phtalsäureanhydrids bedient, und ich bin dabei zu einem ähnlichen Resultate gelangt, wie bei der gemeinschaftlich mit Hrn. Conen ausgeführten und früher mitgetheilten Untersuchung über die Einwirkung des Bernsteinsäureanhydrids auf Meta-Phenylendiamin [1]), nämlich dass der Säurerest nicht in den Benzolkern eines aromatischen Diamins eintritt, sondern dass bei dieser Condensation stets die NH_2-Gruppen Wasserstoff verlieren.

Zunächst habe ich Toluylendiamin (Schm. 99°) und Phtalsäureanhydrid auf einander reagiren lassen. Wenn die beiden Substanzen, zu gleichen Molekülen etwa, einfach zusammengeschmolzen und so lange eben bei der Schmelztemperatur erhalten werden, bis keine Wasserentwickelung mehr stattfindet, so erhält man eine braun gefärbte harte Masse, die an heisses Wasser noch etwas Toluylendiamin und etwas Phtalsäure abgiebt. Wird sodann die Masse mit Alkohol ausgekocht, so löst sich in diesem ein Theil, während der unlösliche Rest aus Eisessig krystallisirt zu erhalten ist.

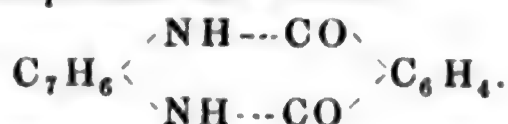
Aus der alkoholischen Lösung krystallisirten seideglänzende Nadeln von lebhaft goldgelber Farbe, der Körper aus der essigsauren Lösung scheidet sich in harten schneeweissen Krystallen ab.

[1]) Diese Berichte IX, 1668.

Die erstere Verbindung gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.					
C_{15}	180	71.42	71.65	71.41	verl.			
H_{12}	12	4.76	4.96	4.45	4.96			
N_2	28	11.11	—	—	—	10.93	10.95	11.07
O_3	32	12.71	—	—	—	—	—	—
	252	100.00						

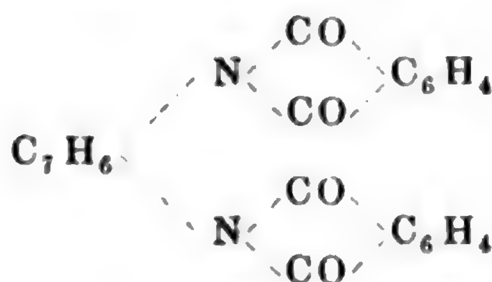
Diese Zahlen entsprechen der Formel:



Es ist Monophtalyltoluylendiamin. Der Körper schmilzt bei 192°. Sehr geringe Beimengungen drücken den Schmelzpunkt erheblich herab, so dass eine sehr häufig wiederholte Umkrystallisation erforderlich wird, wobei als Lösungsmittel Nitrobenzol sich von besonders gutem Erfolg erwiesen hat.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur sehr wenig. Von kaltem Alkohol wird er wenig, von heissem reichlich gelöst, ebenso von Nitrobenzol und von Essigsäure. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt er schnell in Toluylendiamin und Phtalsäure. Dieselbe Zersetzung erleidet er durch concentrirte Salzsäure. Verdünnte Salzsäure dagegen giebt Anlass zur Entstehung eines neuen Körpers, über den ich weiter unten ein paar Worte sagen werde.

Derjenige Theil, welcher in Alkohol unlöslich, dagegen aus Essigsäure krystallisirt zu erhalten war, erwies sich durch die Analyse als Diphtalyltoluylendiamin:



	Theorie.		Versuch.		
C_{23}	276	72.25	72.12	—	—
H_{14}	14	3.66	4.10	—	—
N_2	28	7.32	—	7.80	7.90
O_4	64	16.77	—	—	—
	382	100.00			

Das Diphtalyltoluylendiamin ist in Wasser und Alkohol ganz unlöslich. Heisser Eisessig löst es und scheidet es beim Erkalten in kleinen glänzenden Krystallen aus. Schmelzp. 232°—233°. Beim Kochen mit Natronlauge wird es nur allmälig zersetzt. Salzsäure übt keinen Einfluss darauf aus.

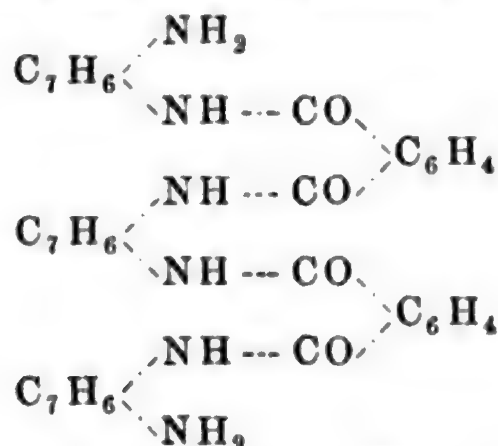
Ich habe die Umstände der Einwirkung von Phtalsäure auf Toluylendiamin in mannigfacher Weise abgeändert. Wenn Anhydrid und Base unter Zusatz von Phosphoranhydrid oder von concentrirter Schwefelsäure mit einander erhitzt werden, so entstehen ebenfalls die beiden eben beschriebenen Körper; die Ausbeute ist dabei indessen gering.

Ich liess auch Phtalylchlorid auf salzsaures Toluylendiamin einwirken. Wiederum blieb der Benzolwasserstoff intact und die erwähnten Condensationsproducte entstanden.

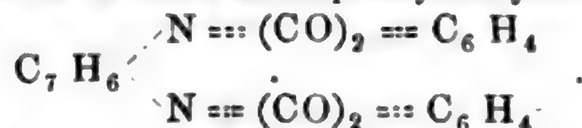
Bei Anwendung wasserentziehender Mittel von geringerer Kraft entsteht vorwiegend das gelbe Monophtalyltoluylendiamin. Dies ist z. B. der Fall, wenn man mit essigsaurem Natrium schmilzt, oder dasselbe der alkoholischen Lösung zufügt und erhitzt.

Als ich starken Alkohol als wasserentziehendes Mittel benutzte, entstand fast ausschliesslich der gelbe Körper. Eine alkoholische Lösung von Toluylendiamin und Phtalsäureanhydrid wurde so lange gekocht, bis der Alkohol verdampft war. Alsdann wurde die Masse mit Wasser behandelt, worin sich nur wenig löst. Durch Lösen in Alkohol und Krystallisiren erhält man das Monophtalyltoluylendiamin rein.

Wird dieser Körper mit verdünnter Salzsäure gekocht, so zersetzt er sich nicht sofort unter Wasseraufnahme in seine Bestandtheile, sondern so entsteht ein Zwischenproduct, indem drei Moleküle ein Molekül Phtalsäure abspalten. In wässeriger Lösung findet sich das salzsaure Salz einer Base von der Formel



Es bleibt ein geringer unlöslicher Rückstand, und dieser ist Diphtalyltoluylendiamin. Das freiwerdende Molekül Phtalsäure lagert sich also an ein viertes Molekül Monophtalyltoluylendiamin und bildet



Das salzsaure Salz der Basis krystallisirt in hübschen rhombenartigen Blättchen und liefert mit Platinchlorid ein röthlich hellgelbes Platinsalz. Dies gab bei der Analyse 19.16 pCt. und 19.14 pCt. Pt,

während die Formel $C_{37}H_{34}N_6O_4(HCl)_2 . PtCl_4$ 19.35 pCt. verlangt. Die Base selbst ist sehr löslich in Wasser und schwer in reinem Zustande zu erhalten. Bei wiederholtem Eindampfen des salzsauren Salzes, besonders in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, wird noch mehr Phtalsäure abgespalten, und es entsteht salzsaures Toluylendiamin.

Hierbei erwähne ich, dass dieser basische Körper gleichzeitig auch von Hrn. Rob. Schiff in Rom erhalten worden ist. Dieser Herr hatte eine Mittheilung darüber bereits für die Veröffentlichung niedergeschrieben, als er durch die Lectüre meiner früheren Notiz Kenntniss davon nahm, dass ich mich schon seit längerer Zeit mit diesem Gegenstande beschäftige. Er stellte mir in Folge dessen in sehr loyaler Weise seine Arbeit zur Verfügung. Er hat die Muttersubstanzen in alkoholischer Lösung auf einander reagiren lassen, ähnlich wie ich es oben beschrieben habe und aus dem gelben Körper das Platinsalz der Basis erhalten. Ich theile die von ihm erhaltenen analytischen Zahlen der Platinbestimmung mit.

	Theorie.	Versuch.	
Pt	19.35 pCt.	18.85 pCt.	19.11 pCt.

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche das Verhalten der Anhydride mit dem der Aldehyde zeigt — eine Aehnlichkeit, die z. B. neuerdings in dem von Hrn. Baeyer aus Furfurol und Essigsäure dargestellten Körper

$$C^4H^3O - CH = CH - COOH$$

und in der von den HH. Michael und Gabriel aus Phtalsäureanhydrid und Essigsäure erhaltenen Verbindung

$$C^6H^4 = (CO)^2 = CH - COOH$$

festgestellt worden ist — war eigentlich zu erwarten, dass der Anhydridsauerstoff verschiedenen NH_2-Gruppen Wasserstoff entziehen würde, also etwa wie bei der zuletzt beschriebenen Basis Diphtalyltritoluylendiamin; denn so verhalten sich in der Regel die Aldehyde. Es entsteht aber in beträchtlicher Menge der in Essigsäure lösliche, schwer schmelzbare Körper, beim Toluylendiamin sowohl, als auch bei den Phenylendiaminen.

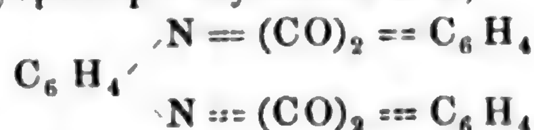
Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Para-Phenylendiamin.

Lässt man Phtalsäureanhydrid auf Paraphenylendiamin[1]) in vorhin erwähnter Art auf einander einwirken, so zeigen sich ganz ana-

[1]) In Bezug auf die Darstellung der Phenylendiamine durch Destillation eines Gemisches der salzsauren Salze mit Soda aus kleinen Retorten will ich erwähnen, dass die Operation sehr gut vor sich geht, wenn man einen guten Wärmeleiter, z. B. Eisenspähne hinzumischt.

loge Verhältnisse. Auch hier erhält man einen in Alkohol und einen in Essigsäure löslichen Körper.

Das Diphtalylparaphenylendiamin,



$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N = (CO)_2 = C_6H_4 \\ \diagdown N = (CO)_2 = C_6H_4 \end{matrix}$$

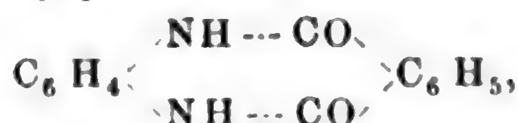
krystallisirt aus Essigsäure, in der er ziemlich schwer löslich ist, in harten, glänzenden Nadeln, welche bei 295° schmelzen, wobei die Substanz schwarz wird.

Die Analyse ergab:

	Theorie.		Versuch.	
C_{22}	264	71.73	71.77	—
H_{12}	12	3.26	4.06	—
N_2	28	7.61	—	7.86
O_4	64	17.40	—	—
	238	100.00		

Sein Verhalten gegen Reagentien ist durchaus dasjenige der entsprechenden vorhin beschriebenen Toluylendiaminverbindung.

Das Monophtalylparaphenylendiamin,



$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH - CO \diagdown \\ \diagdown NH - CO \diagup \end{matrix} C_6H_5,$$

ist nur durch häufige Krystallisation aus Alkohol einigermassen rein zu erhalten; doch behält die Masse, ein Pulver von sehr kleinen Krystallen, immer einen Stich ins Grauliche. Schmelzpunkt 182°.

	Theorie.		Versuch.	
C_{14}	168	70.59	70.20	—
H_{10}	10	4.20	4.20	—
N_2	28	11.76	—	11.55
O_2	22	13.45	—	—
	238	100.00		

Wird dieser Körper mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so liefert die von einem unlöslichen Rückstand (Diphtalylparaphenylendiamin) getrennte Lösung das gut krystallisirende salzsaure Salz einer Base

$$C_{34}H_{25}N_4O_4(NH_2)_2.$$

Dieses giebt eine gelbe Platinchloridverbindung, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein zu erhalten ist. Die Analyse desselben ergab 21.02 und 20.02 pCt. Pt, während die Theorie 19.78 pCt. Pt verlangt.

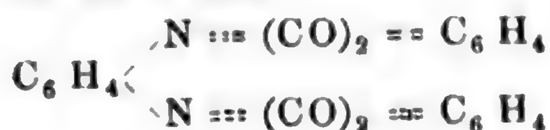
Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Meta-Phenylendiamin.

Wir haben hier durchaus dieselben Erscheinungen wie vorhin, so dass wir über Darstellung u. s. w. kein Wort zu verlieren brauchen.

Das Diphtalylmetaphenylendiamin ist aus Eisessig krystallisirt zu erhalten. Es ist in reinem Zustand weiss; es schmilzt bei 252° und sublimirt bei sehr hoher Temperatur.

	Theorie.	Versuch.	
C	71.73	71.22	—
H	3.26	3.50	—
N	7.61	—	7.85.

Dies sind die von der Formel



$$C_6H_4\begin{cases}N \equiv (CO)_2 = C_6H_4 \\ N \equiv (CO)_2 = C_6H_4\end{cases}$$

verlangten Zahlen.

Das Monophtalylmetaphenylendiamin ist nur schwierig durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu erhalten. Es krystallisirt in kleinen Wärzchen, die ich nicht ganz farblos, sondern stets etwas bräunlich gefärbt bekommen konnte. Schmelzpunkt 178°.

Die braune Farbe hatte Einfluss auf die Analyse:

	Theorie.	Versuch.	
C	70.59	69.57	—
H	4.20	4.49	—
N	11.76	—	11.51

Das Verhalten gegen Reagentien ist vollkommen dasjenige der analogen Verbindungen. Mit verdünnter Salzsäure zersetzt, giebt diese Verbindung eine Base, die ein hübsches gelbes Platinsalz bildet. Auf die Analyse desselben wurde bei der vollkommenen Aehnlichkeit, die sich mit den correspondirenden Körpern zeigte, verzichtet.

Toluylendiamin, welches Hr. Lenssen aus Paratoluidin durch Acetyliren, Nitriren und Reduciren dargestellt hatte (Schmelzp. 80°), lieferte Diesem und mir beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid zwei farblose Körper, von denen der in Alkohol lösliche bei 104°, der aus Essigsäure krystallisirte bei 272° schmilzt.

Alle diese Verbindungen geben mehr oder weniger leicht krystallisirte Nitrosubstitutionsproducte, die noch nicht näher untersucht worden sind. Beim Hinzufügen von Kaliumnitrit zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der basischen Verbindungen entstehen, wie es scheint, gelbe krystallinische Nitrosoderivate, die vielleicht nicht ohne Interesse sind.

Auffallend erscheint es mir noch, dass das Monophtalyltoluylendiamin leuchtend gelb gefärbt ist, während alle die andern analogen (auch die isomere) Verbindungen farblos sind, abgesehen von leichten Färbungen ins Graue und Braune, die wohl geringen Verunreinigungen zuzuschreiben sind.

Wenn die Diamine mit Phtalsäureanhydrid sehr stark erhitzt werden, so bilden sich dunkel gefärbte Producte, die sich zum Theil

in Alkohol, zum Theil in Essigsäure mit hochrother Farbe lösen, und deren Lösung eine sehr lebhafte grüne Fluorescenz zeigt. Die Körper sind aus diesen Lösungen nur in amorphem Zustande zu erhalten und noch nicht näher untersucht worden. Auf Zusatz von Brom scheiden sich unlösliche roth gefärbte Bromverbindungen aus. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier den Phtaleinen analoge Körper vorliegen.

Im Anschluss an diese Untersuchung steht die Prüfung der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Harnstoffe und Amide zweibasischer Säuren. Beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff selbst entsteht unter Kohlensäure- und Ammoniakabspaltung Phtalimid (den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 228—229° liegen [1]). Beim Kochen des Anhydrids und Harnstoffs mit starkem Alkohol scheint eine moleculare Verbindung von Phtalsäure und Harnstoff zu entstehen, welche schon unter Wasser schmilzt und bei stärkerem Erhitzen ebenfalls Phtalimid liefert. Auch durch Behandlung von Harnstoff mit Phtalylchlorid entsteht dieser Körper und anstatt Kohlensäure entwickelt sich Phosgengas.

Correspondenzen.

301. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3785. W. R. Lake, London. (O. Holden, New-York.) „Legirungen zum Schutze von Eisen gegen Oxydation, Corrosion u. s. w."
Datirt 30. Oktober 1875.

3804. J. Finney, Winlaton, Engl. „Mittel gegen die Klauenseuche."
Datirt 2. November 1875. P. P.

3826. Cornforth, Ratcliff und Ratcliff, Birmingham. „Leuchtgasfabrikation."
Datirt 3. November 1875. P. P.

3831. H. Hahn, London. (E. J. Daschbach, Pittsbury, Penns., V. St.) „Leuchtgas aus Petroleum."
Datirt 4. November 1875. P. P.

3860. W. Crookes, F. R. S., London. „Verwandlung von Lichtstrahlen in mechanische Kraft."
Datirt 5. November 1875.
Gegenstand des Patentes ist das bekannte Crookes'sche Radiometer.

[1]) Vgl. Michael, diese Berichte X, 579.

3870. G. T. Bousfield, Sutton, Engl. (*Société Anonyme du Cuivre Français*, Paris.) „Gewinnung von Kupfer aus seinen Lösungen."
Datirt 6. November 1875.

Das gegenwärtig übliche Präcipitationsverfahren mittelst Eisens hat den Nachtheil, dass mit dem Kupfer die Basen einer Menge anderer Salze niedergehen. Patentinhaber fand, dass diese Basen sich erst dann auszuscheiden anfangen, wenn alles Kupfer aus der Lösung fortgeschafft worden ist und gründet hierauf seinen Process, der darin besteht, dass die Kupferlösung in fortwährender Circulation erhalten wird. Eine Anzahl hölzerner mit Blei gefütterter Bottiche ist mittelst Syphone mit einander verbunden; die Circulation wird vom ersten Bottich durch einen Giffard'schen Injector eingeleitet. Die Syphone sind aus Glas oder Kautschuk; der Injector aus einer Blei-Antimon-Legirung.

3891. W. Green, St. Lawrence, Grafsch. Kent, Engl. „Seifenfabrikation."
Datirt 10. November 1875. P. P.

3906. E. Cannington, Liverpool und J. Shaw, St. Helens. „Temperiröfen für Glas."
Datirt 10. November 1875.

3911. A. M. Clark, London. (E. Delhort, Marseille.) „Gerben."
Datirt 10. November 1875. P. P.

4017. B. Britten, Redhill, Grafsch. Surrey, Engl. „Glasfabrikation."
Datirt 19. November 1875. P. P.

4053. E. Milner, Springfield bei Warrington. „Darstellung von Bleiweiss."
Datirt 22. November 1875.

Durch inniges Zusammenrühren von Mennig und Kochsalz — 4 Gewichtstheile des erstern, 1 des letztern in 16 Theilen Wasser — wird ein basisches Bleichlorid erzeugt, das in eine Lösung von Chlornatrium und Aetznatron eingetragen und hier mit Kohlensäure behandelt wird. Siehe auch Pat. Spec. 1871/1872 [1]).

4061. A. Le Tellier, Brüssel. „Behandlung von Kloakenwässern."
Datirt 22. November 1875. P. P.

4064. L. J. Roucou, Birmingham. „Bronzir-Composition."
Datirt 23. November 1875. P. P.

4066. J. Martin, London. „Schutzanstrich für Schiffsböden."
Datirt 23. November 1875.

Kreide	28 Gewichtstheile.
Talg	8 -
Wachs	2 -
Mennig	1 -

4067. H. Baggeley, Fulham bei London. „Metallhaltiges Material für Ziegel u. s. w."
Datirt 23. November 1875. P. P.

[1]) Diese Berichte VI, 1553.

4107. J. Duncan und B. E. R. Newlands, London. „Zucker-Raffination."

Datirt 26. November 1875.

Beschreibt die Einrichtung der Centrifugalmaschine, in welcher der zu reinigende Zucker mit Dampf oder Wasserschauer behandelt wird.

4117. W. R. Lake, London. (J. W. Beatley, New-York) „Leuchtgasfabrikation."

Datirt 26. November 1875. P. P.

4121. J. L. W. Thudichum, London. „Behandlung von Weinen."

Datirt 27. November 1875. P. P.

4138. A. M. Clark, London. (W. J. S. Grawitz, Paris.) „Darstellung von Alizarinfarbstoffen."

Datirt 29. November 1875.

Die Farbstoffe, deren Darstellungsweise in dieser Specification skizzirt wird, sind

1. Oxyalizarin,
2. Mono-, Di- und Trinitroalizarin,
3. Mono-, Di- und Trinitroxyalizarin,
4. Chloroxyalizarin.

Die Bereitung des Oxyalizarins ist die folgende: Alizarin, natürliches oder künstliches, wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst; der kalten Lösung setzt man Salpetersäure, frei oder in Salzform, zu, am besten etwa 26 per Cent des trocknen Alizarins; erhitzt selbe allmälig, bis eine herausgenommene Probe in Pottasche gelöst hellroth erscheint und lässt die Masse in dünnem Strahl in eine grössere Menge Wasser strömen. Das in Flocken sich abscheidende Oxyalizarin wird nun gewaschen und getrocknet.

Die Nitroalizarine entstehen durch Zusatz von 1.2 oder 3 Aequivalenten Salpetersäure zu einer kalt gehaltenen Lösung von 1 Aequiv. Alizarin in Schwefelsäure.

Oxyalizarin giebt bei ähnlicher Behandlung die drei Nitroxyalizarine. Die Substitution von Chlor- und Ueberchlorsäure für die Salpetersäure liefert die Oxychlorabkömmlinge.

4155. W. Morgan-Brown, London und Paris. (A. Dieckerhoff, Wien.) „Sprengmittel."

Datirt 1. December 1875.

Sägepulver wird mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure und Kalisalpeter imprägnirt, getrocknet und je 10 Gewichtstheile des so imprägnirten Pulvers vermengt man mit 17½ Kalisalpeter, 17½ Natronsalpeter und 7½ Schwefel. Die Imprägnirlösung enthält ½ Gewichtsth. Pikrinsäure, ebensoviel Kalisalpeter, in 36 Wasser, für je 15 Sägepulver.

Dieses Sprengmittel wird vom Patentinhaber „Heraklin" genannt.

4162. J. Townsend, Glasgow. „Darstellung von Chromsalzen."

Datirt 2. December 1875.

Zweck des Patentes ist den in der Darstellung alkalischer Chromate durch Zusammenschmelzen von Chromoxyd mit Glaubersalz erforderlichen Aetzkalk durch Dolomit zu ersetzen.

4165. C. J. True, George Town, Brittisch Guiana. „Bleichen von Zuckersäften."

Datirt 2. December 1875.

Das Bleichmittel ist Schweflig- oder Kohlensäuregas und die Specification beschreibt einen für diesen Process besonders geeigneten Apparat.

4177. Anderson und Rotherham, Coventry, Engl. „Färben von Seide."
Datirt 2. December 1875. P. P.

4179. H. E. Newton, London. (A. Nobel, Paris.) „Sprengmittel."
Datirt 2. December 1875.

Gegenstand dieses Patentes ist, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Nitroglycerin in eine teigige oder feste Masse umzuwandeln, ohne eine allzugrosse Menge unwirksamen Stoffes einzuführen. Es wird dies nun durch Hinzufügen von Schiessbaumwolle-Collodion, in einer Mischung von Aether und Alkohol gelöst, bewerkstelligt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittel bleiben in dem Sprengmittel nur 1—4 per Cent einer fremden Substanz zurück. Dynamit enthält etwa 25 per Cent unwirksamen Stoffes.

Die Specification führt dann mehrere Vorschriften für die Bereitung gelatinisirten Nitroglycerins an.

4182. J. Bromilow, Newton, Schottl. „Stahlfabrikation".
Datirt 3. December 1875. P. P.

4208. G. H. Underwood, Manchester. „Behandlung von Indigo."
Datirt 6. December 1875.

Der Farbstoff wird mit Wasser, dem ein Aetzalkali zugesetzt worden, verrieben, der teigigen Masse fügt man Phosphor — entweder als amorphes Pulver, oder in Schwefelkohlenstoff gelöst — zu und verwendet selbe so zum Färben und Drucken von Zeugen. In der subsequenten Behandlung mit Dampf wird der Indigo nun reducirt und in den darauffolgenden Processen zur bekannten indigoblauen Farbe oxydirt.

4225. A. F. Huet, Paris. „Pyrometer."
Datirt 6. December 1875. P. P.

4248. F. J. Cleaver, London. „Darstellung einer Sanitätsseife."
Datirt 8. December 1875. P. P.

4255. S. E. Johnson, Ashby-de-la-Zouch, und E. E. Johnson, Manchester. „Raffination von Petroleum."
Datirt 8. December 1875.

Behandlung mit Chlorgas und nachher, behufs Entfernung des letzteren, mit gelöschtem Kalk, soll Petroleum von seinem üblen Geruche befreien.

4264. Duncan, Newlands und Newlands, London. „Raffination von Zucker."
Datirt 8. December 1875.

In der Raffination von Zuckersäften nach der Pat. Spec. 1870/1874 [1]) ergiebt sich als Nebenprodukt eine mit Farb- und Eiweissstoffen und verschiedenen Salzen verunreinigte Zuckerlösung; die Reinigung dieser Lösung ist Gegenstand gegenwärtigen Patentes. Die Lösung wird mit schwefelsaurer Thonerde, oder Thonerdephosphat in Schwefelsäure, versetzt, eine halbe Stunde lang gerührt, mit Kreide neutralisirt, auf 65 bis 75° C. erhitzt und filtrirt. Das Verfahren soll gute Resultate liefern. Die Menge des zuzusetzenden Thonerdesalzes wird durch Versuche in kleinem Maassstabe ausgemittelt.

---

[1]) Diese Berichte IX, 203.

4268. R. Punsheon, Heatherleigh, Grafsch. Surrey, Engl. „Darstellung von Nitroglycerin."
Datirt 9. December 1875. P. P.

4277. R. Blair und J. A. Turnbull, Greenock bei Glasgow. „Zuckerfabrication."
Datirt 9. December 1875.

4302. R. J. Blewitt, Upper Norwood bei London. „Verzinnen von Eisen und anderen Metallen."
Datirt 11. December 1875.

Die zu verzinnenden Gegenstände werden in ein mit einer galvanischen Batterie in Verbindung stehendes Bad von zinnsaurem Natron gebracht.

4331. T. Rowan, Glasgow. „Raffination von Zucker."
Datirt 14. December 1875. P. P.

4366. J. Imray, London. (J. Armengaud, Paris.) „Präserviren von Nahrungsmitteln."
Datirt 16. December 1875.

4391. M. Prentice, Stowmarket, Engl. „Apparat zum Concentriren von Schwefelsäure."
Datirt 18. December 1875.

Der Boden des Concentrirgefässes ist cannelirt, wie dies zuweilen bei eisernen Bedachungen zu sehen ist. Das Princip lässt sich natürlich bei allen Arten von Verdampfungsgefässen verwenden.

4392. M. Prentice, Stowmarket, Engl. „Verbesserte Platingefässe."
Datirt 18. December 1875.

Es wird vorgeschlagen, die dem Feuer ausgesetzte Seite der Platingefässe mit Kupfer — auf elektrolytischem Wege — zu überziehen.

4393. F. Dresser, Liverpool. „Cement."
Datirt 18. December 1875.

4399. W. Shaw, jun., Wolsingham, und W. Hutchinson, Spennymoor, beide Orte in der Grafsch. Durham, Engl. „Stahlfabrikation."
Datirt 18. December 1875.

4423. J. Parkinson, London. „Behandlung von Erzen."
Datirt 21. December 1875. P. P.

4444. J. Ducournau, Paris. „Cement."
Datirt 22. December 1875. P. P.

4474. J. L. Petingale, London. „Composition zur Beförderung der Verdauung."
Datirt 23. December 1875.

4484. H. M. Wilkinson, London. (C. Joly, Brüssel.) „Tinte."
Datirt 24. December 1875. P. P.

4495. W. White, London. „Reduction von Schwefelblei."

Datirt 24. December 1875.

Die Reduction des vom Gangstein sorgfältig getrennten Schwefelerzes wird durch Erhitzen mit Eisen in fein gepulvertem Zustande bewerkstelligt. Wo die Scheidung von der Gangart nicht leicht zu Wege zu bringen ist, setzt man noch Kohlenstaub und ein Flussmittel zu.

4528. T. Harries, und G. Redford, Capel Ifan Mine, Grafsch. Carmarthen, Engl. „Künstliches Feuermaterial."

Datirt 29. December 1875.

Die Zahl der Gesuche um Patentschutz im Jahre 1875 war 4561, von denen ungefähr [1]) 350 Bezug auf die chemische Industrie haben. Von den 329 in diesen Blättern erwähnten Specificationen sind 104 nicht über die Stufe des vorläufigen Schutzes (*Provisional Protection*) hinausgelangt.

---

302. A. Henninger, aus Paris, d. 9. Juni 1877.

Am 23. April fand die jährliche feierliche Sitzung statt, in welcher die Akademie ihre Preise austheilt. Der Preis Jecker für organische Chemie wurde Hrn. Cloëz zuerkannt.

Akademie, Sitzung vom 30. April.

Die HH. Pasteur und Joubert machen der Akademie eine interessante Mittheilung über die Natur des Giftes der schwarzen Blatter.

Es ist ihnen gelungen, die Bacterie, welche das Blut bei dieser Krankheit bekanntlich enthält, ausserhalb des Organismus in todten Flüssigkeiten fortzupflanzen, ohne dass dieselbe, nach sehr häufig wiederholter Aussaat, ihre Wirksamkeit einbüsste. Mittelst passender Vorrichtungen kann eine solche Lösung filtrirt und vollkommen von der Bacterie befreit werden; sie ist alsdann unwirksam geworden. Endlich scheinen sich bei der künstlichen Kultur der Bacterie in ganz klaren Lösungen keine mikoskopische Granulationen zu entwickeln, wenigstens vermögen die schärfsten Instrumente ausser der Bacterie keine organisirte oder amorphe Substanz zu erkennen.

Aus Vorstehendem lässt sich folgern, dass das Gift der schwarzen Blatter sehr wahrscheinlich eine Bacterie und nicht ein Virus ist.

Nach Versuchen des Hrn. Mercier verwandelt Chlorschwefel die Oele, besonders die trocknenden, in eine feste, elastische, dem Kautschuk ähnliche, schwefelhaltige Masse; wird den Oelen vorher Petroleum, Benzol, Schwefelwasserstoff u. s. w. hinzugesetzt, so werden diese Substanzen durch die elastische Masse eingeschlossen und verlieren dadurch ihre Flüchtigkeit.

---

[1]) Es ist oft schwer zu entscheiden, in welche Klasse eine Patent-Specification zu reihen ist.

Die HH. Troost und Hautefeuille zeigen, dass Körper bei einem über ihrer Zersetzungstemperatur liegenden Hitzegrad aus den Zersetzungsprodukten sich bilden können.

Siliciumhexachlorid $Si_2 Cl_6$ z. B. zerlegt sich vollständig gegen 800° in $Si Cl_4$ und Si

$$2 Si_2 Cl_6 = Si + 3 Si Cl_4,$$

und dennoch entsteht es, wenn man bei 1200° Chlorsilicium über Silicium leitet. Condensirt man plötzlich die Dämpfe, so lässt sich in dem Produkte Siliciumhexachlorid nachweisen.

Platin ist bei 1400° weder im Stickstoffgase, noch im Sauerstoff- oder Wasserstoffgase flüchtig, dagegen verflüchtigt es sich im Chlorstrome; ein augenscheinlicher Beweis, dass vorübergehend Chlorplatin entsteht. Letzteres kann auf einer durch Wasser kalt gehaltenen Röhre, welche sich in Mitten des erhitzten Rohres befindet, niedergeschlagen werden und es zeigt sich, dass es aus zweifach Chlorplatin besteht.

Auf 1400° erhitzter Sauerstoff enthält Ozon, welches entweder mittelst einer kalten Röhre als solches isolirt oder auf einer Silberröhre fixirt und durch die Bildung von Silbersuperoxyd charakterisirt werden kann.

Silber endlich verbindet sich bei 1400° mit Sauerstoff, denn es gelingt auf einer kalt gehaltenen Röhre neben Silber, Silberoxyd zu condensiren.

Hr. Ducla beschreibt folgendes Verfahren zur industriellen Bereitung reiner Thonerde. Rohes Aluminiumsulfat wird durch ein Gemenge von Calciumhydrat und Calciumcarbonat gefällt, der Niederschlag mit Natronlauge ausgezogen und die Lösung mit Kohlensäure behandelt; die niederfallende Thonerde ist rein und kann vortheilhaft zur Bereitung der verschiedenen Thonerdepräparate dienen. Alle Nebenprodukte der Fabrication finden Verwendung: das Calciumsulfat dient zur Umwandlung von Ammoniumcarbonat in Sulfat; das Natriumcarbonat wird durch Kalk wieder kaustisch gemacht und das dabei gebildete Gemenge von Calciumcarbonat und Hydrat dient zur Fällung des rohen Alluminiumsulfats.

Hr. A. Étard hat durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Hexan einen Körper von der Formel $C_6 H_{11} Cl O$ erhalten, den er als ein gechlortes Keton betrachtet. Das Pentan des Petroleums verhält sich in ähnlicher Weise, da es das gechlorte Methylbutylketon liefert. Ganz dasselbe Produkt entsteht nun, wenn Chromylchlorid auf inactives Amylchlorid reagirt, wonach ihm die Formel

$$CH_2 Cl --- CO --- CH \langle {CH_3 \atop CH_3}$$

zukommt. Das gechlorte Methylisobutylketon ist eine farblose Flüssig-

keit von aromatischem und zugleich stechenden Geruch, welche bei 120° zu sieden beginnt, jedoch nur unter theilweiser Zersetzung flüchtig zu sein scheint.

Hr. A. Müntz zeigt, dass die Pflanzengewebe ebenso wie die Thierfaser Gerbstoff aufzunehmen vermögen, und zwar fixiren sie um so mehr Tannin, als sie reicher an Stickstoff sind. So vermag *Penicillium glaucum* 60 pCt., *Agaricus campestris* 86 pCt. und Bohnen 17 pCt. Tannin aufzunehmen. Bei den Versuchen wurde durch Chloroformzusatz alles Leben in den Pflanzengeweben aufgehoben; beobachtet man diese Vorsichtsmassregel nicht, so kann die Erscheinung eine ganz andere sein. *Penicillium* versetzt alsdann das Tannin in Gährung und es bildet sich Gallussäure.

Die HH. P. Dehérain und J. Vesque ziehen aus Versuchen über die Gasabsorption und -emission der Wurzeln folgende Schlüsse: 1) die Atmospäre, in welche die Wurzeln tauchen, muss Sauerstoff enthalten, wenn die Pflanze leben soll. 2) das von der Wurzel aufgenommene Sauerstoffvolumen ist grösser, als das Kohlensäurevolumen, welche sie abgiebt. 3) die Kohlensäure des Bodens scheint nicht bis zu den Blättern zu gelangen und folglich nicht zur Elaboration der organischen Bestandtheile der Pflanze zu dienen.

Hr. Garrigon hat in dem Mineralwasser von Mont Cornadore, Source du Rocher [St. Nectaire-le-Haut, Dép. du Puy-de-Dôme] eine geringe Menge Quecksilber aufgefunden.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. Mai.

Hr. Ch. Bougarel berichtet über einen neuen Farbstoff, welcher das Chlorophyll in den Pfirsich- und Sycomore-Blättern begleitet. Dieser Farbstoff, der Erythrophyll benannt wird, bildet kleine, rothe, grünschillernde Blättchen. Er ist in Wasser, Essigsäure, Alkohol, Aether und Kali fast unlöslich, dagegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

Hr. Bougarel beschreibt ferner einen Körper, welcher das Amygdalin in den Kirschlorbeer- und Pfirsich-Blättern begleitet und bis jetzt als eine Fettsubstanz betrachtet wurde. Dieser Körper bildet ein weisses, körniges Pulver und schmilzt bei 170°. In Wasser, Essigsäure und Salzsäure ist er unlöslich, wird dagegen von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aufgenommen. In alkoholischer Lösung ist er linksdrehend. Er bildet mit Kali und Natron krystallisirte Verbindungen.

Hr. Riban theilt im Namen des Hrn. Gerber Untersuchungen über die Einwirkung der Chloride auf Kaliumdichromat bei Rothgluth mit; es bilden sich Chromite, welche dem Chromeisenstein an die Seite zu setzen sind.

Hr. G. Salet zeigt der Gesellschaft eine Tafel vor, welche erlaubt, in einfacher Weise die Angaben der willkührlichen Graduation des Spectroskops in Wellenlängen umzuwandeln.

Hr. Étard berichtet über einige Chromsalze. Lässt man Aetherdämpfe auf eine Lösung von 100 Th. Chromsäure in 150 Th. Schwefelsäure und 225 Th. Wasser einwirken, so bilden sich violette Blättchen von der Formel $Cr_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$. Dieses Salz verliert bei 100° $12 H_2O$, indem es in die grüne Modification übergeht; diese giebt ihr Wasser erst bei beginnender Rothgluth ab. Wasser entziehende Reagentien, wie rauchende Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorphosphor, bewirken ebenfalls die Umwandlung des violetten Salzes in grünes Chromsulfat.

Trägt man nach und nach wasserfreies Chromchlorid in geschmolzenes Kaliumbisulfat und zieht sodann die Masse mit Wasser aus, so hinterbleibt ein aus grüngelben Nädelchen bestehendes Pulver, welches der Formel

$$Cr_2(SO_4)_6 K_6 = Cr_2(SO_4 K)_6$$

entsprechend zusammengesetzt ist. Die entsprechende Natriumverbindung bildet ein sandiges Pulver.

Hr. Wurtz berichtet über einige Veränderungen, welche Hr. Makris an dem Verfahren der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp angebracht hat. Das Ammoniak wird am Ende des Versuches nicht durch Luft, sondern durch aus Zucker entwickelte Gase vertrieben, damit sich kein Ammoniak oxydiren kann.

Hr. A. Grosheintz beschreibt folgendes Verfahren zur raschen Bereitung krystallisirter phosphoriger Säure. Phosphortrichlorid wird bei 60° in einem trockenen Luftstrome verdampft und die Gase in Wasser geleitet, welches durch Eis abgekühlt ist. Nachdem dasselbe einen gewissen Sättigungsgrad erreicht hat, scheidet es Krystalle von phosphoriger Säure ab, die bald zunehmen und die Flüssigkeit in einen dicken Brei verwandeln. Dieser wird mit Hülfe der Wasserluftpumpe ausgesogen, mit kleinen Mengen abgekühlten Wassers gewaschen und im luftverdünnten Raume getrocknet.

Akademie, Sitzung vom 7. Mai.

Die Arbeit* über die Dissociation des Chloralhydrats, die ich letzthin erwähnt, hat Hrn. A. Wurtz bewogen, allzuvor die Versuche des Hrn. Troost zu wiederholen, und merkwürdigerweise hat er sie nicht bestätigt gefunden. Er zeigt nämlich, dass krystallisirtes Kaliumoxalat sowohl bei 78° als bei 100° in Chloralhydratdampf eingeführt werden kann, ohne dass es Wasser abgiebt, d. h. ohne dass das Volumen des Dampfes zunimmt, natürlich unter der Bedingung, dass der Druck des Chloralhydratdampfes das Doppelte der Dissociationstension des Kaliumoxalats beträgt. Hr. Wurtz zeigt weiter, dass

sich in dieser Beziehung der Chloralhydratdampf genau so verhält, wie ein Gemenge gleicher Volumen Luft und Wasserdampf, während Kaliumoxalat, in trockene Luft eingeführt, alsbald Wasser verliert und ein Sinken der Quecksilbersäule des Hofmann'schen Apparates verursacht. Hr. Wurtz bemerkt, dass es sehr schwierig ist die Versuche bei 78° anzustellen, da wegen der kleinen Dissociationstension des Kaliumoxalats bei dieser Temperatur, die anzuwendende Menge Chloralhydrat zu gering ist. Man begegnet folglich bedeutenden Versuchsfehlern und wenn man bedenkt, dass 1 Milligr. Wasser in dem gewöhnlichen Hofmann'schen Apparate mehr als 10 Cc. einnimmt, so wird man die Versuche bei 78° verwerfen. Bei sehr sorgfältigen Arbeiten gelingt es dennoch constante Resultate zu erhalten, welche, wie die bei 100° beobachteten, zu dem Schlusse führen, dass das krystallisirte Kaliumoxalat im Chloralhydratdampf kein Wasser abgiebt, während es sich in trockener Luft dissociirt. Im Gegensatze mit der Schlussfolgerung des Hrn. Troost, beweisen also diese Versuche, dass das Chloralhydrat sich bei dem Uebergange in Dampfform zersetzt.

Hr. Wurtz bemerkt ferner, dass diese Versuche noch einen geringen Fehler in sich schliessen, der jedoch auf die Resultate keinen merklichen Einfluss ausübt, das Salz wirkt nämlich auf Chloral ein, indem es dasselbe in Chloroform und Ameisensäure spaltet und selbst in Bioxalat übergeht. In wässriger Lösung verläuft die Zersetzung rasch, während der Chloraldampf nur langsam einwirkt.

Die Versuche des Hrn. Troost, sowie die daran geknüpften Bemerkungen des Hrn. Deville sind somit hinfällig und wie Hr. Wurtz im Anhange seiner Abhandlung darthut, erleidet die Avogadro'sche Hypothese bis heute keine Ausnahme; in allen Fällen, wo sie uns scheinbar im Stiche lässt, findet die Erscheinung eine genügende Erklärung in der Dissociation oder vollkommenen Zersetzung des Körpers.

Hr. E. Fremy hat früher gezeigt, dass das Chlorophyll aus zwei Körpern besteht, einem gelben, der den Namen Phylloxanthine erhalten hat und einem blaugrünen, der Phyllocyansäure benannt worden ist. Letzteres enthält nun, nach den neuen Versuchen des Hrn. Fremy, Kali und wird daher als ein Kalisalz betrachtet. Versetzt man eine alkoholische Chlorphylllösung mit Barytwasser, so entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, aus welchem jedoch die Phyllocyansäure nicht isolirt werden kann, da sie durch Säuren augenblicklich zerstört wird. Durch Behandeln mit Kaliumsulfat bei Gegenwart von Alkohol kann das Barytsalz wieder in das blaugrüne, phyllocyansaure Kali übergeführt werden. Dieses Salz fixirt sich direct auf die Faser der Baumwolle und des Leinens.

Hr. Lescoeur spricht die Meinung aus, dass die von Hrn. Vil-

liers beschriebenen sauren Natriumacetate (diese Berichte, X, 902) nicht als chemische Verbindungen, sondern als Gemenge betrachtet werden müssen. Er zieht diesen Schluss aus dem Verhalten dieser Salze gegen übersättigte Lösungen von Natriumacetat in Essigsäure verschiedener Concentration, wobei sich entweder Würfel von Biacetat, Nadeln von Triacetat oder gleichzeitig Würfel und Nadeln ausscheiden. Manchmal setzen sich freiwillig grosse, rhombische Prismen ab, deren geringe Beständigkeit eine genaue Analyse erschwert; sie scheinen Natriumsesquiacetat darzustellen.

Das Studium der Dissociationstension der saueren Natriumacetate führt zu einem ähnlichen Schlusse und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass nur zwei oder vielleicht drei bestimmte Verbindungen von Natriumacetat und Essigsäure bestehen.

Hr. E. Demarçay hat das Studium der bei Einwirkung von Kali auf dem einfach- und zweifachgebromten Isopropylacetessigsäureäther (Acetvaleriansäureäther) gebildeteten Säuren aufgenommen und ändert die früher gegebenen Formeln ab (diese Berichte, IX, 1448).

Die mit dem einfachgebromten Aether bereitete Substanz enthält

$$3\,C_6H_8O_2 + H_2O.$$

Sie schmilzt bei 123 — 124° und verliert ihr Krystallwasser erst bei ziemlich hoher Temperatur. Sie wird durch Eisenchlorid intensiv violettroth gefärbt. Obschon sie schwach sauere Reaction besitzt, unterscheidet sie sich in mehrfacher Beziehung von den Säuren. Phosphorperchlorid greift sie unter Salzsäureentwicklung an, aber das gebildete Produkt verhält sich nicht wie ein Säurechlorid. Hr. Demarçay hat ferner kein krystallisirtes Salz erhalten können.

Der zweifachgebromte Isopropylacetessigsäureäther liefert bei der Einwirkung des Kalis eine Substanz, welche gut krystallisirt, aber dennoch bis jetzt nicht in vollkommen reiner Form erhalten werden konnte. Sie schmilzt bei 187° und enthält

$$3\,C_6H_8O_3 + H_2O.$$

Von den einfach- und zweifachgebromten Derivaten des Aethylacetessigsäureäthers und Methylacetessigsäureäthers leiten sich in ähnlicher Weise die Säuren

$$3\,C_5H_6O_2 + H_2O \quad \text{und} \quad 3\,C_4H_4O_2 + H_2O$$

und ferner

$$3\,C_5H_6O_3 + H_2O \quad \text{und} \quad 3\,C_4H_4O_3 + H_2O$$

ab. Alle diese Körper krystallisiren gut; weitere Versuche müssen ihre Natur aufklären.

Nach Hrn. T. L. Phipson bilden sich ziemlich beträchtliche Mengen Salicylaldehyd, wenn Salicylsäure mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumnitrit erhitzt wird.

Die HH. G. Lechartier und E. Bellamy einerseits und Hr. U. Gayon andererseits haben beobachtet, dass die intracellulare

Gährung der Früchte durch gewisse antiseptische Körper wie Cyanwasserstoff, Phenol, Aether und Chloroform aufgehoben, durch andere, wie Kampfer oder Schwefelkohlenstoff sehr verlangsamt wird.

Hr. Lawrence Smith beschreibt zwei neue und sehr seltene Mineralien, welche mit dem Euxenit und Samarkit zusammen vorkommen.

Das erste, Hatchettolit benannt, krystallisirt in octaëdrischen Formen; Härte 5; Dichte 4,78 — 4,85. Zusammensetzung: Niobsäure, Uranoxyd, Kalk, Wasser und geringe Mengen Yttriumoxyd, Ceroxyd, Eisenoxydul etc.

Das zweite Mineral, Rogersit benannt, bildet weisse Krusten. Härte 3,5; Dichte 3,313. Zusammensetzung: Niobsaure Yttria mit 17 pCt. Wasser.

Akademie, Sitzung vom 14. Mai.

Hr. Berthelot hat einen antiquen Wein, der in einem zugeschmolzenen Glasgefäss von eigenthümlicher Form enthalten war, analysirt. Das Gefäss, welches in dem römischen Kirchhofe von Aliscamps bei Arles aufgefunden worden, war wahrscheinlich den Manen als Opfergabe dargebracht worden. Der Inhalt des Gefässes bestand aus einer gelben Flüssigkeit, welche einen festen Körper enthielt, der sich nicht durch die Ruhe absetzte, sondern durch häufig wiederholte Filtration entfernt werden musste. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1 Liter des Weines enthält:

Alkohol	45.0 Cc.
Feste Säuren (als Weinsäure berechnet) .	3.6
Saures weinsaures Kalium	0,6
Essigsäure	1,2
Weinsaures Calcium und Spuren Essigäther.	

Hr. E. Demarcay beschreibt einige Homologen der gechlorten Crotonsäure, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Methyl-, Aethyl-, Propylderivate des Acetessigsäureäthers entstehen.

Monochlormethylcrotonsäure krystallisirt in langen, schmalen Blättern, welche bei 67° schmelzen und bei 209 — 210° sieden. Sein Aethyläther siedet bei 178 — 180°. Schwefelsäure entwickelt mit der Monochlormethylcrotonsäure Salzsäure und liefert eine Sulfosäure, deren Bariumsalz in der Siedehitze Bariumcarbonat abscheidet, unter Bildung eines neuen Sulfosalzes; das Studium dieser Körper ist noch nicht vollendet. Alkalien spalten bei 140° die Monochlormethylcrotonsäure in Kohlensäure und Monochlorbutylen. Monochloräthylcrotonsäure schmilzt bei 74 — 75° und siedet nicht ohne Zersetzung.

Lässt man Phosphorpentachlorid auf Dimethylacetessigsäureäther einwirken, so erhält man eine mit vorstehender isomere Säure

$$CH_2 = CCl - C(CH_3)_2 - CO_2C_2H_5,$$

welche Chlorvinyldimethylessigsäure genannt wird. Dieselbe bildet klinorhombische, bei 63—64° schmelzende Krystalle, welche sich bei 100° schon zu zersetzen scheinen.

Monochlorisopropylcrotonsäure erstarrt bei — 25°, schmilzt jedoch wieder bei gewöhnlicher Temperatur und siedet nicht ohne Zersetzung. Monochlorpropylcrotonsäure endlich bildet eine ölige Flüssigkeit von widerlichem Geruch; sie bleibt bei — 28° flüssig und siedet nicht unzersetzt.

Hr. A. Étard beschreibt einige Chromoxydsalze (siehe oben).

Hr. A. Rosenstiehl hat vor Kurzem gezeigt, dass das Pseudopurpurin bei 180° Kohlensäure verliert und in Purpurin übergeht (diese Berichte X, 734). Der Gedanke lag daher nahe, dasselbe als Purpurincarbonsäure $C_{15}H_8O_7$ zu betrachten. Die analytischen Resultate weichen jedoch von den von der neuen Formel geforderten etwas ab und lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass das analysirte Pseudopurpurin noch geringe Mengen Purpurin enthalten hat.

In der That ist es Hrn. Rosenstiehl gelungen, durch Färbeversuche bei Anwendung von Calciumcarbonat die Gegenwart des letzteren nachzuweisen. Wird das Produkt in Natriumcarbonat gelöst, durch eine Säure ausgefällt und nach dem Waschen mit grossen Mengen Alkohol behandelt, so färben sich die ersten Portionen braun und enthalten besonders Purpurin; die letztern nehmen eine rothe Farbe an und lösen fast nur Pseudopurpurin. Die Analyse des so gereinigten Körpers ergab:

	Gefunden.		Berechnet für $C_{15}H_8O_7$.
C	60.36	60.15	60.00
H	2.68	2.80	2.66.

Das Pseudopurpurin ist daher Purpurincarbonsäure; bis jetzt konnte es nicht synthetisch erhalten werden. Reductionsmittel verwandeln es in ein wenig beständiges Additionsprodukt, welches Thonerdebeizen orangegelb färbt und an der Luft Pseudopurpurin regenerirt.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 18. Mai.

Hr. P. Cazeneuve hat das nach der früher von ihm beschriebenen Methode dargestellte Hämatin analysirt und Zahlen erhalten welche der Hoppe-Seyler'schen Formel $C_{68}H_{70}N_8Fe_2O_{10}$ entsprechen.

Barythydrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung des Hämatins einen grünlichen Niederschlag, welcher die Formel

$$C_{68}H_{68}N_8Fe_2O_{10} . Ba$$

zu besitzen scheint.

Das Hämatin wird durch Alkalien kaum verändert, selbst bei höherer Temperatur. Barythydrat greift es bei 200° noch nicht an. Salzsäure dagegen zerlegt es schon bei 100°, rasch bei 150° in einen löslichen, sehr eisenreichen Theil und einen unlöslichen, wenig Eisen-enthaltenden Theil. Wird die Lösung der Dialyse unterworfen, so hinterbleiben rothbraune Flocken von folgender Zusammensetzung:

$$C = 7.50; \; H = 2.72; \; N = 3.06; \; Fe = 37.62.$$

Ferner wurden qualitativ geringe Mengen Chlor nachgewiesen. Die salzsaure Lösung der Flocken zeigt Dichroïsmus und ein besonderes Absorptionsspectrum. Die Flocken lösen sich auch in Alkalien und geben eine rothbraune Lösung ohne Dichroïsmus.

Der in Salzsäure unlösliche Theil wird durch Natronlauge aufgenommen und durch Essigsäure wieder ausgefällt. Er enthält:

$$C = 33.97; \; H = 5.88; \; N = 9.0; \; Fe = 2.08.$$

Er löst sich etwas in angesäuertem Alkohol und die Lösung zeigt Dichroïsmus.

Hr. Yvon hält einen Vortrag über die Wismuthnitrate. Das normale Salz hat er der Formel $Bi(NO_3)_3 + 5\frac{1}{2} H_2O$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Er betrachtet es als eine Verbindung von basischem Nitrat $BiO(NO_3) + \frac{1}{4} H_2O$ mit $N_2O_5 + 5\frac{1}{4} H_2O$ und nimmt an, dass das Salpetersäureanhydrid darin dieselbe Rolle wie das Krystallwasser spielt. Das daraus durch Wasser bereitete basische Nitrat enthält $BiO(NO_3) + \frac{1}{2} H_2O$; lässt man es in der Mutterlauge verweilen, so krystallisirt es nach und nach und liefert klinorhombische Prismen, welche Hr. Descloizeaux gemessen hat. Das Salz besitzt die Formel $BiO(NO_3) + \frac{1}{4} H_2O$. Es bildet sich ferner, wenn das normale Nitrat auf 120° erhitzt wird. Gegen 260° verliert es vollständig seine Salpetersäure, behält jedoch seine Form bei und hinterlässt krystallisirtes Wismuthoxyd. Hr. Yvon beschreibt ferner zwei andere basische Wismuthnitrate, welche grosse Mengen Wismuthoxyd enthalten.

Hr. A. Gautier hat den Gerbstoff des Weines in reinem Zustande bereitet, indem er den Wein genau mit Natriumcarbonat neutralisirt und 15 pCt. Chlorammonium hinzufügte, um den unlöslich gewordenen Farbstoff abzuscheiden. Die nur noch schwach gefärbte Flüssigkeit wird mit frisch gefälltem Kupfercarbonat während zwei Tagen digeriren gelassen, sodann der Niederschlag mit alkoholisirten und mit Kohlensäure gesättigten Wasser ausgewaschen. Endlich wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung im luftverdünnten Raume eingedampft und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Man erhält so das Oenotannin in Form farbloser Schüppchen, welche in feuchtem Zustande an der Luft sich alsbald roth und sodann braun färben und einen Körper liefern, der dem

Farbstoff des Weines nahe steht. Das Oenotannin fällt Gelatine langsam und färbt die Eisensalze grün.

Hr. Gautier zeigt der Gesellschaft ferner an, dass er in Gemeinschaft mit Hrn. Ch. Girard durch gemässigte Oxydation der gewöhnlichen Gerbsäure einen krystallisirten Farbstoff erhalten habe.

Hr. Gautier hat endlich unter den Produkten der gemässigten Oxydation des Glycerins Benzaldehyd, Phenol und Pyrocatechin aufgefunden. Er wird darüber später ausführlich Mittheilung machen.

Hr. B. Raymann hat mittelst Bleinitrat und Wasser das von ihm früher beschriebene Orthotolylchlorid in Orthotolylaldehyd

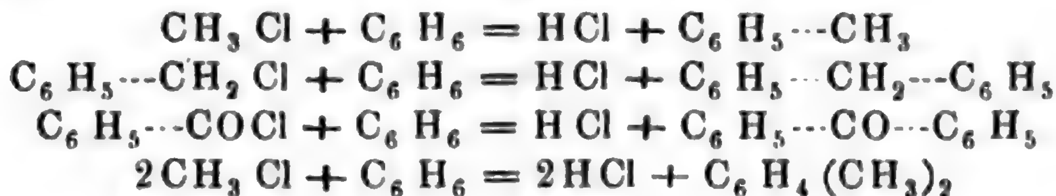
$$C_6H_4(CH_3)(COH)$$

verwandelt. Letzterer bildet eine gelbliche, bei 200° siedende Flüssigkeit; Oxydationsmittel verwandeln ihn in Orthotoluylsäure. Natriumamalgam liefert Orthotolylalkohol in Gestalt farbloser, bei 54° schmelzender und gegen 210° siedender Nadeln. Gleichzeitig entsteht eine bei 173° schmelzende Substanz, wahrscheinlich dem Hydrobenzoïn ähnlich.

Orthotolylenchlorid schmilzt bei 103° und wird durch Bleinitrat in Phtalsäurealdehyd umgewandelt.

Die HH. A. Frebault und A. Destrem haben beobachtet, dass Calciumcarbonat Natriumphosphat zu zersetzen vermag, indem basisches Calciumphosphat, Natriumcarbonat und Kohlensäure gebildet wurden. Barium-, Magnesium-, Zink- und Mangancarbonat verhalten sich in ähnlicher Weise.

Die HH. Friedel und Crafts haben eine sehr interessante Reaction entdeckt, die bis zu einem gewissen Grade die Zincke'sche Reaction erklärt. Jedesmal, wenn ein Kohlenwasserstoff mit einem Chlorid, sei es einem alkoholischen, einem aromatischen oder einem Säurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zusammentrifft, entwickelt sich Salzsäure und die beiden Reste vereinigen sich. Zinkchlorid wirkt in ähnlicher Weise. Man ersieht sogleich wie fruchtbar die neue Reaction ist und wie sie erlauben wird, eine grosse Anzahl Körper synthetisch zu bereiten. Es sei mir erlaubt die ausführlichen Mittheitheilungen der Verfasser abzuwarten und hier nur einige der beobachteten Reactionen durch Gleichungen wiederzugeben.



$$CH_3Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5 \cdots CH_3$$
$$C_6H_5 \cdots CH_2Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_5$$
$$C_6H_5 \cdots COCl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_5$$
$$2CH_3Cl + C_6H_6 = 2HCl + C_6H_4(CH_3)_2$$

303. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Journal of the Chemical Society.

May.

Dupré, A. On the Estimation of Urea by means of Hypobromite. P. 534.
Simpson, Maxwell and O'Keeffe, C. On the Determination of Urea by means of Hypobromite of Soda. P. 538.
Charleton-Williams, W. The Derivatives of Di-isobutyl (Preliminary Notice). P. 541.
Stenhouse, John and Groves, Charles E. Dinitroso-orcin. P. 544.
Stenhouse, John and Groves, Charles E. Note on Gardenin. P. 551.
Tildem, William A. and Shenstone, W. A. Isomeric Nitroso-terpenes. P. 554.
Gladstone, J. H. and Tribe, Alfred. Preparation of Copper-zinc Couples. P. 561.

II. Comptes rendus.

No. 22.

Wurtz, A. Sur la loi des volumes de Gay-Lussac. Réponse à M. H. Sainte-Claire Deville. P. 1183.
Berthelot. Répense à la Note de M. Wurtz, relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique. P. 1189.
Cahours, A. Recherches sur les eugénols substitués. 1195.
Louguinin, W. Recherches thermiques sur les anilines substituées. P. 1227.
Reboul, E. et Bourgoin, E. Electrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire. P. 1231.
Reboul, E. Recherches sur lasynthèse des acides des séries $C^nH^{2n-2}O^2$ et $C^nH^{2n-4}O^2$: acides allyl- et diallylacétiques. P. 1233.
Timiriazeff, C. Sur la décomposition de l'acide carbonique dans le spectre solaire, par les parties vertes des végétaux. P. 1236.

III. Le Moniteur scientifique.

Juin.

Pasteur et Joubert. Etude sur la maladie charbonneuse. P. 586.
Roberts, H. Note sur l'influence d'une solution de potasse et d'une température élevée sur l'origine et le développement des microphytes. P. 590.
Tyndall. Note sur la manière dont se comporte l'urine alcalisée. P. 592.
Duchemin, Emile. Au sujet du prix de 6000 francs sur l'application de la vapeur à la marine militaire. P. 593.
Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des Rapports d'Hofmann).
Biedermann, Rudolf et Doebner, Oscar. Les acides organiques. P. 608.
Berthelot. Sur l'analyse des gaz pyrogénés. P. 651.
Meister, Lucius et Bruning. Nouvelle méthode de dosage de l'anthracène pur dans l'anthracène brut. P. 654.
Wartha, V. De la matière colorante du tournesol. P. 655.

IV. The American Chemist.

No. 9 (March 1877).

New-York Academy of Sciences:
- I. Meeting of Chemical Section, Dec. 11, 1877. P. 290.
- II. A New Test-Reaction for Zinc, and other Laboratory Notes. By Albert R. Leeds. P. 325.
- III. Notes on the Ultimate Analysis of Crude Petroleum. By S. F. Peckham. P. 327.
- IV. Notes upon the Lithology of the Adirondacks. By Albert R. Leeds. P. 328.

V. Indium in American Zinc Blendes. By H. B. Cornwall, E. M. P. 329.
VI. A New and Exact Method for the Determination of all the Sulphur in Illuminating Gas. By T. O'Connor Sloane. P. 340.

Bolton, Carrington, H. Schemes of Analyses Executed in the School of Mines, Columbia College. P. 343.

Vaughan, C., Victor and Douglass, T., Samuel. On the Estimation of Arsenic as Arsenic Anhydride by Treatment of the Sulphide with Strong Nitric Acid. P. 348.

Sadler, H., E. and Silliman, B. On the Volumetric Determination of Sulphur and Ammonia in Illuminating Gas, with a Description of the Apparatus employed. P. 348.

Edison, Thos., A. Laboratory Notes. P. 356.

V. Gazzetta chimica italiana.

Fasc. VI.

Paternò, E. Nota sulla sordidina. P. 281.

Mazzara, G. Sopra un nitroderivato dell' aldeide paraossibenzoica. P. 285.

Funaro, A. Della separazione quantitativa del ferro e del manganese nei minerali ferro-manganici. P. 286.

Papasogli, G. e Poli, A. L'acido cromico usato come reattivo dell' acido malico. P. 294.

Macaluso, D. Osservazioni sopra una memoria di G. Musso. P. 295.

Pellargi, G. Azione della luce e dell' acido carbonico sulle soluzioni acquose di joduro di potassio e sulle carte ozonoscopiche. P. 297.

Derselbe. Nuova reazione della morfina. P. 297.

Ditte, A. Nota storica sulla costituzione della materia. P. 298.

VI. Dingler's polytechnisches Journal.

Heft 4.

Heumann, Carl. Hochsiedendes Petroleum als Leuchtmaterial, und die Feuergefährlichkeit der Petroleumsorten des Handels. S. 408.

Opificius, Lud. Die Gewinnung der Platinmetalle in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. S. 414.

Michaëlis, W. Zur Werthstellung des Cementes. (Schluss.) S. 417.

Hurter, Ferdinand. Beitrag zur Technologie des Chlorkalkes. (Schluss.) S. 424. II. Einfluss fremder Gase auf die Bildung des Chlorkalkes: a) Die Absorption von Kohlensäure durch Kalihydrat S. 424. b) Absorption von Gemengen von Chlorgas und Kohlensäure S. 426. III. Einfluss der Wärme auf den Chlorkalk S. 430.

Bischof, Carl. Untersuchung von zwei zu Znaim (Mähren) vorkommenden Kaolinen. S. 434.

Camichel und Henriot. Vermehrung der Ausbeute an Kaliumcarbonat aus Melasse. S. 438.

Goppelsröder, Friedr. Zum Studium der Metamorphosen des Anilinschwarz. S. 439.
1) Ueber Anilinschwarzküpe S. 440. — 2) Aenderung der Base des Anilinschwarz in einen rosarothen fluorescirenden Farbstoff S. 446.

Jeanmaire. Verfahren, um das Nachgrünen des Anilinschwarz zu verhindern. S. 448.

Howson, R. Ueber den Einfluss des Puddelns auf das Schweissen mit besonderer Berücksichtigung des Maschinenpuddelns. S. 452.

Berichtigungen.

Heft 7,	Seite 688,	Zeile 18 v. o.	lies: „1.85“ statt „1.35“.
- 9,	- 971,	- 4 v. u.	lies: „$C_7 Br_5 H_3$“ statt „$C_7 H_5 Cl_3$“.
- -	- 975,	- 3 v. o.	lies: „$\frac{m v^2}{2}$“ statt „$\frac{m r^2}{2}$“.
- -	- 975,	- 11 v. o.	lies: „Mangan“ statt „Mangen“.
- -	- 975,	- 17 v. o.	lies: „enthaltende“ statt „enthaltene“.
- -	- 975,	- 24 v. o.	lies: „$C_2 H_3 Br$“ statt „$C_2 H_3 B_2$“.
- 10,	- 988,	- 2 v. o.	lies: „M. 24 900“ statt „M. 26 900“.
- -	- 1074,	- 16 v. u.	lies: „Silbersulfit“ statt „Silbersulfat“.
- -	- 1075,	- 9 v. u.	lies: „$AgNO_2$“ statt „$AgNO_3$“.
- -	- 1077,	- 1 v. o.	lies: „Bläuung“ statt „Klärung“.
- -	- 1094,	- 16 v. u.	lies: „$2 C_{21} H_{22} N_2 O_2 . H_2 S . S_5$“ statt „$C_{21} H_{22} N_2 O_2 . H_2 S . S_5$“.
- -	- 1094,	- 9 v. u.	lies: „$2 C_{21} H_{22} N_2 O_2 . H_2 S_2 . S_4$“ statt „$C_{21} H_{22} N_2 O_2 . H_2 S_2 . S_4$“.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Juni 1877.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 25. Juni 1877.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung begrüsst der Vorsitzende das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Herrn E. Baumann aus Strassburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Carl Schall, Julius Rohde, Carl Stünckel, Alfred Deutsch, Chem. Univ.-Laborat. Berlin;
Charles J. Bell, Berlin, Dorotheen-Str. 85;
Ludwig Landsberg, Friedrich Grünling, Eduard Posen, Julius Denzel, Oscar Schlieper, Chem. Univ.-Laborat. Strassburg i. Els.;
Wilhelm Hennis, per Adr.: Günther Wagner's Farben-Fabrik, Hannover, Engelbosnerdamm 67;
Carl v. Bohnhorst, Assistent, Instituto Industrial, Lissabon;
Prof. Magin Bonet, Calle Cabeza 24, Madrid;
James J. Offord, Norwich;
Raphael Meldola, London, 21 John Street Bedford Row.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. E. Steinauer, Privatdocent, Berlin, Alexander-Str. 66 (durch Jul. Philipp und W. Weyl);
William H. Greene, 1812 Green-Str., Philadelphia (durch H. A. Bayne und T. H. Norton);
Camille Petri, Platten-Str. 5, Hottingen bei Zürich (durch Victor Meyer und J. Berger);
Rudolph Bässmann, Otto Zander, Dr. Gustav Heinzelmann, Assistent, Chem. Univ.-Laborat. Greifswald (durch H. Limpricht und H. Schwanert);
Dr. J. Notthaft, Chem. Univ.-Laborat. Marburg (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus);
Dr. H. Thanisch, Friedrich-Str. 2, Coblenz (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Vogel, H., W. Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Anleitung zur Benutzung der Spectralapparate in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse organischer und unorganischer Körper, im Hüttenwesen, bei der Prüfung von Mineralien, Farbstoffen, Arzneimitteln, Nahrungsmitteln, bei physikalischen und physiologischen Untersuchungen etc. Nördlingen 1877. (Vom Verf.).
Pedro N. Arata. Contribucion al estudio del Tannino de la Yerba-Mate (Ilex Paraguensis). Buenos Aires 1877. (Vom Verf.).
Kerl, Bruno. Repertorium der technischen Literatur. Dritte Lieferung. (1869 bis 1873). Leipzig 1877. (Vom Verf.).
Allgemeine Chemiker-Zeitung, No. 24, 25.
Der Naturforscher. No. 23, 24.
Der Technolog; Zeitschrift für Fabrikanten, Apotheker, Gewerbetreibende, sowie für Land- und Hauswirthschaft. Herausg. von F. W. Artus. Jena 1877.

Im Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 187, Heft 2 und 3.
Chemisches Centralblatt No. 24, 25.
Deutsche Industriezeitung No. 24, 25.
Journal für praktische Chemie, No. 8, 9, 10.
Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München. 1877. Heft 1.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, No. 8.
Atti della R. Accademia dei Lincei. Fasc. 6, Maggio.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique, No. 4.
Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 12.
Chemical News, No. 916.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, No. 5.
Revue scientifique, No. 51 und 52.
Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Vol. I, II, III.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 224, Heft 4, 5.
Comptes rendus, No. 23, 24, 25.

Der Schriftführer: Eug. Sell.   Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

304. Robert Schiff: Ueber Furfuramid und Furfurin.

(Eingegangen am 18. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, dass die Ammoniakderivate einer gewissen Klasse von Aldehyden fähig sind sich unter dem Einflusse der Wärme oder kochender alkalischer Lösungen in gleichzusammengesetzte Körper umzuwandeln, welche jedoch eine viel bedeutendere Stabilität und überhaupt von denen der ursprünglichen Verbindungen völlig verschiedene Eigenschaften besitzen. Der Mechanismus dieser Molekularumwandlung ist uns noch ein durchaus

räthselhafter und werden wir denselben nicht verstehen lernen, bevor nicht die Anfangs- und Endprodukte dieser Reactionen genauer auf ihre Constitution geprüft sein werden.

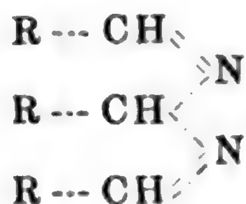
Diese Umwandlung eines weniger beständigen in ein isomeres beständigeres Produkt steht im Bereiche der Chemie durchaus nicht vereinzelt da. Von ähnlichen Reactionen kennen wir den Uebergang von Hydrazobenzol in Benzidin, von Methylanilin in Toluidin etc.

In welcher Beziehung nun diese Reactionen zu den oben angedeuteten molekularen Umlagerungen stehen, muss ein eingehendes Studium der Hydramide und ihrer Isomeren lehren.

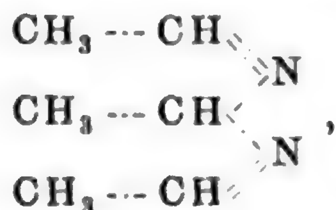
Die Hydramide entstehen nach folgender allgemeinen Gleichung

$$3R - C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-H} + 2NH_3 = 3H_2O + (R - CH =)_3N_2$$

Und die ihnen bisher allgemein zuerkannte Constitutionsformel ist folgende



Ein völlig analoge Constitution wird auch für das Hydracetamid angenommen



weil seine Bildungsweise mit der der Hydramide eine grosse Aehnlichkeit hat. Nun ist aber wohl zu bemerken, dass die Hydramide wie Hydrobenzamid, Furfuramid etc. Säuren gegenüber durchaus unbeständig sind, während das Hydracetamid mit starken Mineralsäuren zwei Reihen von Salzen zu liefern im Stande ist, wesshalb die Annahme einer so durchaus analogen Constitution des Hydrobenzamids einerseits und des Hydracetamids andererseits wohl gewagt erscheinen möchte.

Ich kann mir vorerst nicht erlauben, in Betreff der Constitution der Hydramide und ihrer Isomeren irgend welche Ansicht auszusprechen, da meine Versuche in dieser Richtung noch nicht weit genug vorgeschritten sind, jedoch möchte ich einen Theil des bis jetzt Festgestellten der Gesellschaft vorlegen um mir die Bearbeitung des in Angriff genommenen Feldes zu reserviren.

Als Material zu meinen Versuchen wählte ich das Furfuramid und Furfurin.

In der jüngst verflossenen Zeit ist die Frage nach der Constitution der Gruppe „Furfur" C_4H_3O wiederholt angeregt worden

und wurden für dieselben Formeln aufgestellt, welche von den bisher als wahrscheinliche betrachteten durchaus verschieden sind. Die vorliegenden Versuche wurden zwar, wie schon erwähnt, nicht zu dem Zwecke unternommen, die Bindungsverhältnisse der „Furfur"-Gruppe zu beleuchten, jedoch haben dieselben einige Resultate ergeben, welche wohl für jene Frage von Interesse sein könnten.

Darstellung des Furfuramids.

Der beste Weg dasselbe darzustellen, ist der schon von Townes[1]) angegebene.

Man überlässt wässriges Furfurol, mit seinem 5fachen Volume Ammoniakflüssigkeit vermischt, mehrerer Tage sich selbst und schüttelt das langsam festwerdende Gemisch häufig um. Man erhält auf diese Weise sehr leicht ein reines Produkt, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist mir bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$.	Gefunden.
C	67.15	67.02
H	4.50	4.72.

Das reine Furfuramid schmilzt bei 117° C. ohne sich dabei zu zersetzen. Es besitzt im Allgemeinen die schon vom Entdecker beschriebenen Eigenschaften.

Trägt man das getrocknete Furfuramid in kochende, verdünnte Kalilauge ein, so entsteht Furfurin.

Von diesem giebt Townes in sehr unbestimmter Weise an, es schmelze unter 100° C., während ich den Schmelzpunkt des reinen Furfurins bei 116° C. fand. Bei der Analyse des aus Weingeist umkrystallisirten Produkts erhielt ich folgende Zahlen

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$.	Gefunden.
C	67.15	66.8
H	4.5	4.74.

Einwirkung von Acetanhydrid auf Furfurin.

Furfurin löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in Essigsäureanhydrid auf und beim Erkalten erstarrt das Gemenge zu einem weissen, krystallinischem Brei. Man setzt heisses Wasser zu um das überschüssige Anhydrid zu zerstören und krystallisirt das Produkt aus kochendem Alkohol um.

Man erzielt so eine weisse, flockige, kleinkrystallinische Masse, welche in Wasser unlöslich, und auch von Alkohol und Aether nur mässig aufgenommen wird.

---

[1]) Annalen 54, 52.

Es ist dies das Monoacetylfurfurin.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2O_3 + C_2H_3O$.	Gefunden.
C	65.8	65.72
H	4.51	4.72
N	9.03	9.2.

Nicht ohne Mühe gelang es mir von diesem Körper die vorstehende Analyse zu erzielen, da derselbe beim Verbrennen eine ungemein schwer zerstörbare Kohle hinterlässt, sodass ich bei zahlreichen Analysen etwas zu wenig Kohlensäure fand.

Das Acetylfurfurin ist ein äusserst beständiger Körper. Erst von schmelzendem Kali wird es zersetzt. Es bräunt sich bei 240° C. und bei 250° C. etwa zersetzt es sich völlig unter Schmelzung.

Die basischen Eigenschaften der Muttersubstanz sind völlig verloren gegangen, von verdünnten Säuren wird es nicht verändert, conc. Salpetersäure zerstört es.

Die Acetylgruppe ist unzweifelhaft an das Stickstoffatom getreten, jedoch scheint ein weiteres Wasserstoffatom daselbst nicht vorhanden zu sein; denn Jodäthyl und Jodmethyl wirken auf das Acetylfurfurin nicht weiter ein. In kochendem Xylol mit metallischem Natrium zusammengebracht wird es nicht verändert, salpetrige Säure ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Die Annahme einer Imidgruppe ist daher wohl schwierig, dieselbe würde eine Amidgruppe im freien Furfurin voraussetzen, auf deren An- oder Abwesenheit ich in verschiedenster Weise prüfte.

Furfurin mit CS_2 erwärmt und längere Zeit sich selbst überlassen, färbt sich roth, scheint aber nicht verändert zu werden.

Chloroform und alkoholische Kalilauge geben keine Spur eines den Carbylaminen vergleichbaren Körpers.

Furfurin und salpetrige Säure.

Setzt man zu einer wässrigen schwefelsauren Lösung von Furfurin eine Lösung von salpetrigsaurem Kali, so tritt anfangs keine Gasentwicklung auf. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelblicher, krystallinischer Körper aus, welcher in Wasser und Aether unlöslich ist, dagegen von Alkohol leicht aufgenommen wird. Zur Reinigung wurde derselbe in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 94—95° C. zu einer rothen Flüssigkeit, es entspricht der Formel

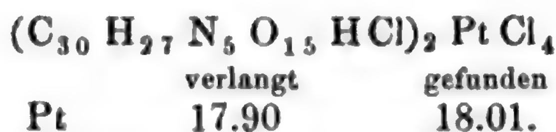
$$C_{30}H_{27}N_5O_{15}.$$

	Berechnet.	Gefunden.	
C	51.64	51.71	51.69
H	3.88	4.28	—[1])
N	10.04	9.85	—

[1]) Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Mit Salzsäure und Platinchlorid liefert es ein schönes, in breiten Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether weniger löslich ist.

Die Formel



$$(C_{30}\,H_{27}\,N_5\,O_{15}\,HCl)_2\,Pt\,Cl_4$$

	verlangt	gefunden
Pt	17.90	18.01.

Mit ammoniakalischem Silbernitrat erhält man ein körniges, völlig lichtbeständiges Silberdoppelsalz. Denselben Körper $C_{30}\,H_{27}\,N_5\,O_{15}$ erhält man auch, wenn man eine alkoholische Lösung des schwefelsauren Furfurins mit gasförmiger salpetriger Säure sättigt. Schliesst man aber jede Spur von Feuchtigkeit aus und sättigt eine absolut ätherische Furfurinlösung mit $N_2\,O_3$, so erhält man eine kleine Menge eines sehr zersetzlichen Körpers, welcher bei 82° C. sich dunkel färbt und hierauf langsam verkohlt. Ueber die Natur desselben kann ich vorerst nichts angeben.

Ueber die Constitution des Körpers $C_{30}\,H_{27}\,N_5\,O_{15}$ wage ich einstweilen noch nicht irgend welche Meinung zu äussern.

Furfuramid und salpetrige Säure.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Furfuramid verläuft in einer von der soeben beschriebenen völlig verschiedenen Weise, indem das Furfuramid in Furfurol und Ammoniaksalz gespalten wird. Hierbei bleibt jedoch die Reaction nicht stehen. Die mit $N_2\,O_3$ gesättigte ätherische Lösung von Furfurol scheidet beim Stehen nichts aus. Lässt man aber den Aether bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so tritt, sobald derselbe fast völlig verschwunden ist, eine heftige Reaction ein. Der rothe, syrupartige Rückstand erwärmt sich heftig, es entweichen Ströme von Stickoxyden und es hinterbleibt ein rothes Oel, welches unter der Luftpumpe noch tagelang Gase entwickelt, und endlich langsam zu einem harzigen Körper erstarrt, der ausgesprochene saure Eigenschaften besitzt. Ueber die Natur desselben kann ich vorerst nichts angeben.

Die hier beschriebenen Erscheinungen beobachtet man nur, wenn man sehr geringe Mengen Furfurols (3—4 Gr.) der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwirft. Nimmt man dagegen etwas grössere Quantitäten (10 Gr. circa), so tritt ein sehr eigenthümliches Phänomen auf. Sobald nämlich in diesem Falle der Aether verdunstet ist, sieht man plötzlich eine fast meterhohe Flamme, begleitet von vielem Qualm, aus der Schaale sich erheben. Dieselbe verschwindet sofort wieder und lässt ein hochaufgeblasenes Kohlengewebe zurück.

Nascirender Wasserstoff und Furfurin.

Eine Lösung von Furfurin in Eisessig wurde mit Eisenfeile versetzt und gelinde erwärmt.

Nachdem die Einwirkung etwa eine halbe Stunde gedauert hatte, wurde mit Wasser verdünnt, mit Kali gefällt, filtrirt und der Niederschlag mit siedendem Alkohol ausgezogen. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine weisse, krystallinische Substanz aus, welche am Schmelzpunkt (116° C.) und durch die Analyse als unverändertes Furfurin erkannnt wurde.

Einwirkung von Senfölen auf Furfurin

scheint nicht stattzufinden; denn weder bei Anwendung von Allyl- noch von Phenylsenföl gelang es, eine neue Verbindung zu erzielen. Das wiedergewonnene Furfurin wurde durch den Schmelzpunkt (116° C.) und durch die Analyse auf seine Identität geprüft.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.15	67.24
H	4.5	4.45.

Einwirkung von Senfölen auf Furfuramid.

1) Allysenföl. Erhitzt man äquivalente Mengen von Allylsenföl und Furfuramid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten ein sehr schöner, in seidenartigen, weissen Nadeln krystallisirender Körper aus. Derselbe ist in Wasser unlöslich, von Alkohol wird er leichter, von Aether wenig aufgenommen. Diese Verbindung schmilzt bei 118° C. und zersetzt sich bei 135°C. cca. Sie entspricht folgender Formel:

$$C_{15}H_{12}N_2O_3 + CSNC_3H_5.$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	62.13	62.36
H	4.63	5.1.

2) Phenylsenföl. Aequivalente Mengen von Phenylsenföl und Furfuramid wurden in alkoholischer Lösung zusammen auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich eine schneeweisse, gut krystallisirte Verbindung aus, welche unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol wenig, in Aether ebenfalls nur wenig löslich ist. Dieselbe wurde mit Aether gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel:

$$C_{15}H_{12}N_2O_3 + CSNC_6H_5 + H_2O.$$

	Berechnet.	Gefunden.	
C	62.71	62.8	62.89
H	4.51	4.92	4.72
S	7.6	7.94	—

Es gelingt nicht, dieser Verbindung das Molekül H_2O zu entziehen. Im Vacuum ändert sie ihre Zusammensetzung nicht, und bei

längerem Erhitzen auf 100° färbt sie sich dunkel, ohne jedoch bedeutend an Gewicht zu verlieren.

Aldehyde scheinen mit Furfuramid und Furfurin keine Verbindungen zu liefern, wenigstens habe ich stets die angewandten Substanzen unverändert aus dem Reactionsgemisch isoliren können.

Einwirkung von Brom auf Acetylfurfurin.

Bildung von Hexabromacetylfurfurin. Nachdem einige Vorversuche gezeigt hatten, dass die Reaction des Broms auf freies Furfurin in zu heftiger Weise verläuft, wählte ich statt dessen das äusserst beständige Acetylfurfurin und zwar wandte ich als Lösungsmittel Eisessig an, welcher dasselbe leicht löst. Zu einer kalten Lösung dieses Acetylfurfurins wurden 6 Aequivalente Brom langsam zugefügt und nach kurzem Stehen in kaltes Wasser gegossen. Während der Reaction erwärmte sich die Flüssigkeit nicht unbedeutend. Bromwasserstoffdämpfe wurden nicht beobachtet. Beim Eingiessen in Wasser schied sich eine beträchtliche Menge einer gelbweissen Substanz aus; die darüberstehende klare Flüssigkeit war durch eine geringe Menge überschüssigen Broms röthlich gefärbt.

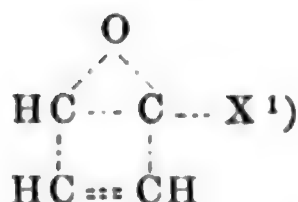
Der Niederschlag wurde abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe ungefärbt und säurefrei ablief. Die so erhaltene Substanz bildet ein gelblichweisses Pulver, welches sich in Eisessig löst und durch Wasser daraus, obschon mit etwas gelberer Farbe, gefällt wird. In Alkohol löst es sich leicht, jedoch unter Zersetzung, indem das Lösungsmittel sich tief braun färbt und HBr aufnimmt.

Da sich also eine weitere Reinigung nicht bewerkstelligen liess, so wurde das gut ausgewaschene und sorgfältig getrocknete Produkt direct der Analyse unterworfen. Dieselbe zeigte, dass sich 6 Atome Brom an ein Molekül Acetylfurfurin angelagert hatten und somit das Produkt folgender Formel entspricht

$$(C_{15}H_{11}N_2O_3 + C_2H_3O + 6Br).$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	25.82	26.21
H	1.78	2.3
Br	60.08	60.5.

Es geht hieraus hervor, dass jede Gruppe „Furfur" (C_4H_3O) sich zweier Bromatome bemächtigt hat, was nach unserer Anschauungsweise eine sogenannte doppelte Bindung im Complexe C_4H_3O voraussetzt. Mehr als 6 Atome Brom in das Molekül einzuführen, ist mir bisher nicht geglückt; ein Umstand, welcher sehr gut mit der Formel harmonirt, welche ich schon seit längerer Zeit als Symbol der Gruppe „Furfur" gebrauche; dieselbe ist folgende:



in dem Pyrrol an Stelle des Catoms die Gruppe >NH zu stehen kommen, deren Vorhandensein, und zugleich das Nichtvorhandensein einer NH_2-Gruppe noch nachzuweisen ist. Diesbezügliche Versuche habe ich schon in Gemeinschaft mit Hrn. M. Fileti begonnen und können wir schon jetzt mittheilen, dass Aldehyde, Senföle, Schwefelkohlenstoff auf Pyrrol ohne Einwirkung sind.

Ich möchte die Fachgenossen bitten, mir diesen Körper, ebenso wie das Furfuramid und Furfurin, noch auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Rom, Istituto chimico, 14. Juni 1877.

---

305. O. Wallach und F. Oppenheim: Zur Kenntniss der Basen $C_n H_{2n-3} Cl N_2$.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)
(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Nachdem durch eine Reihe von Untersuchungen[2]) die Wechselwirkung, welche zwischen substituirten Säureamiden und Chlorphosphor stattfindet, ihrem Umfang nach in vorläufig ausreichender Weise festgestellt worden war, musste das Detailstudium der charakteristischsten bei jener Reaction entstandenen Endprodukte in Angriff genommen werden. Als wichtigste und interessanteste Glieder der neu entdeckten Verbindungen sind aber nach äusseren Eigenschaften sowohl wie chemischem Verhalten die Basen anzusehen, welche aus substituirten Oxamiden mit Leichtigkeit zu gewinnen sind und es wurde demnach die Untersuchung mit dem Chloroxaläthylin begonnen.

Diese ihren Eigenschaften nach schon ziemlich ausführlich beschriebene Base $C_6 H_9 Cl N_2$ entsteht aus Diäthyloxamid in reichlicher Menge und zwar wurden an roher Base gewöhnlich 75 pCt. vom Gewicht des angewandten Diäthyloxamids gewonnen, was auch etwa dreiviertel der theoretischen Ausbeute entspricht. Zu dem früher schon Angegebenen sei hier ausserdem noch hinzugefügt, dass die

---

[1]) Diese Formel enthält zwar ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, während, wie ich mich überzeugt habe, das Furfurol optisch inactiv ist. Es spricht dies jedoch nicht gegen jene Formel, da wohl, so weit unsere Kenntnisse reichen, jede optisch active Substanz ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, sich aber der Satz doch nicht herumdrehen lässt.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 184, 1.

Base immer nach Entfernung des bei der Reaction enstandenen Phosphoroxychlorids aus ihrem salzsauren Salz mit Kalihydrat freigemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Nachdem das Chloroform abdestillirt ist, wird die rohe Base durch fractionirte Destillation gereinigt. Dabei fällt auf, dass einmal destillirte Base bei erniedrigter Temperatur fast ganz erstarrt. Diese Erscheinung wird wesentlich durch eine Verunreinigung der Substanz mit Diäthyloxamid bedingt, welches den Dämpfen der Base hartnäckig folgt und den Siedepunkt der letzten Fractionen stark erhöht. Ganz reine Substanz erstarrt auch in einer Kältemischung meist sehr schwer und erst nach langem Verweilen bei sehr niederer Temperatur.

Um einen Anhaltepunkt darüber zu gewinnen, ob es möglich sei durch einfache Reactionen das Chlor aus dem Chloroxaläthylin zu entfernen, wurde die Base in Petroleumäther gelöst und in die Lösung 1 Mol. fein geschnittenes, metallisches Natrium gegeben. Schon nach einigen Stunden fängt das Natrium an, sich mit einer dunklen Schicht zu umkleiden und nach Verlauf mehrerer Tage ist alles Natrium in eine braunschwarze Masse umgewandelt, welche zur grössten Menge aus Natriumchlorid besteht. Um das neu entstandene Produkt zu gewinnen, wurde der Petroleumäther abgegossen, der mit Salzsäure angesäuerte Rückstand zur Trockne gebracht, mit Alkohol ausgezogen und wieder eingedampft. Die in dem abgegossenen Petroleumäther gelösten basischen Produkte aber wurden direct mit wässeriger Salzsäure ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Mengen der so erhaltenen salzsauren Salze ward die Base durch Kalihydrat in Freiheit gesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Chloroform wurde die zurückbleibende Flüssigkeit destillirt.

Es ging erst etwas unverändertes Chloroxaläthylin über, dann eine dicke basische Flüssigkeit von einem über 300° liegenden Siedepunkt. Diese hochsiedenden Antheile wurden in das Platinsalz verwandelt. Dasselbe stellte einen amorphen, sehr schwer löslichen Niederschlag dar und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel

$$[(C_6 H_9 N_2)_2] 2 HCl + PtCl_4$$

gut stimmen.

Die Reaction zwischen Chloroxaläthylin und Natrium ist mithin nach der Gleichung

$$2 C_6 H_9 Cl N_2 + Na_2 = C_{12} H_{18} N_4 + 2 Na Cl$$

verlaufen. Die Base $C_{12} H_{18} N_4$ kann man Dioxaläthylin nennen und ihre Entstehung zeigt die Möglichkeit, das Chloroxaläthylin durch doppelten Austausch des in ihm enthaltenen Chloratoms mannigfach umzuformen.

Einem genaueren Studium wurden die Produkte unterworfen, welche durch Einwirkung von Brom auf Chloroxaläthylin entstehen.

Von einer Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform wird Brom heftig absorbirt. Nach freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt eine roth gefärbte, krystallinisch erstarrende Masse. Dieselbe hat keine einheitliche Zusammensetzung, sondern kann durch Krystallisation aus warmem Chloroform in zwei Produkte zerlegt werden. Das eine davon, welches bei genügender Anwendung von Brom in bei weitem überwiegender Menge auftritt, durchsetzt das Chloroform (von welcher Flüssigkeit man sehr viel zur vollständigen Lösung des rothen Körpers bedarf) nach dem Erkalten bald mit feinen rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 112.5—113.5°. Die äussersten Mutterlaugen, welche von dieser Krystallisation stammen, bleiben gewöhnlich lange flüssig, setzten aber schliesslich sehr grosse, schön ausgebildete Krystalle von hochrother Farbe ab. Dieselben schmelzen bei 132—133° und haben nach gefälliger Mittheilung von Hrn. Bodewig folgenden krystallographischen Charakter:

„Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.0645 : 1 : 1.796.$$
$$\beta = 74.27.$$

Fundamentalwinkel:	Normaler Winkel:
p : p an α	126.37
p : C hinten	96.55
q : p hinten	110.3.

Beobachtete Formen:

$$p = \infty P\ (110); \quad C = 0P\ (001); \quad q = -P\infty\ (101).$$

Es wurden ausserdem noch $\infty P \infty$ und $\pm P$ beobachtet, deren Messungen zu den anderen Flächen wegen ihrer trüben Beschaffenheit nur angenäherte Werthe ergaben. $-P\infty$ tritt entweder als kleine Fläche auf, die Polkante von $-P$ gerade abstumpfend oder sehr gross, die Basis beinahe verdrängend. $\pm P$ treten als schmale Abstumpfungen der Kanten C : p auf. Auf $\infty P \infty$ stehen die Auslöschungen gerade auf $\infty P \infty$ schief."

Beide eben beschriebenen Substanzen sind löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, werden aber von heissem Wasser gelöst, indem sie dabei unter Brom-Abspaltung Zersetzung erleiden; auch von kalten alkalischen Lösungen werden sie langsam aufgenommen.

Der genauen Ermittelung der analytischen Zusammensetzung dieser Bromprodukte stellten sich gewisse Schwierigkeiten entgegen, weshalb wir es für geeignet halten, unsere diesbezüglichen Erfahrungen auch an dieser Stelle schon kurz mitzutheilen.

Beide Körper enthalten Chlor und Brom. Zur Ermittelung, in welchen Mengenverhältnissen, wurde eine Gesammtbestimmung der

Halogene nach der Carius'schen Methode ausgeführt und der Gehalt an Brom im Gemenge des Chlorsilber + Bromsilber durch Verdrängung des Brom im Chlorstrom festgestellt.

Es stellte sich dabei für die in Nadeln krystallisirende, schwerer lösliche, bei 112.5—113.5° schmelzende Verbindung die Zusammensetzung $C_6H_9ClN_2 . Br_4$ heraus, für die zweite bei 132—133° schmelzende die Formel $C_6H_8ClN_2 . Br_3$.[1])

Da nun das Chlor im Chloroxaläthylin sehr fest gebunden ist und durch Silbernitrat nicht direct gefällt werden kann, Lösungen der Bromprodukte mit jenem Reagens aber Niederschläge von Bromsilber lieferten, so schien es anfangs leicht den Bromgehalt in jenen Bromiden getrennt vom Chlor zu bestimmen. Bald jedoch stellte es sich heraus, dass je nach den eingehaltenen analytischen Bedingungen auf diese Weise ganz verschiedene Werthe für Brom sich ergaben. Wurde die Substanz in reiner wässeriger Natronlauge gelöst, die Lösung mit etwas Natriumsulfit versetzt, angesäuert und mit salpetersaurem Silber gefällt, so wurden wesentlich niedrigere Zahlen für Brom erhalten, als wenn die in Alkohol gelöste Substanz direct mit NO_3Ag gefällt wurde. (So wurde z. B. für das Tetrabromid gefunden, nach der ersten Methode 52.51 pCt. Brom und nach der zweiten 70.88 pCt., 67.31 pCt. Brom u. s. w.) Diese Differenzen konnten aber nur darin ihre Er-Erklärung finden, dass das vom Chloroxaläthylin aufgenommene Brom in verschiedener Form in den Bromiden enthalten ist. Es kann nämlich in derselben Substanz als Bromwasserstoff, oder an Stelle von Wasserstoff substituirt oder schliesslich addirt vorhanden sein und die vorliegenden Verbindungsformen waren festzustellen.

Zur Bestimmung des additionellen Broms schien ein Titrationsverfahren mit Anwendung von schwefliger Säure und Jod das geeignetste zu sein. Die grosse Schwerlöslichkeit des Materials in Wasser, verdünnter schwefliger Säure und Natriumhyposulfit, setzten indess der Anwendung dieser Methode Schranken. Es wurde daher die Substanz in möglichst wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit titrirter SO_2-Lösung verdünnt. So ging die Substanz zwar schnell und vollständig in Lösung und es zeigte sich bei der Titration deutlich die Anwesenheit oxydirenden d. h. addirten Broms an. Die erhaltenen Zahlen wichen aber unter einander stets um ganz bedeutende

---

[1])

Für $C_6H_9ClN_2Br_4$

	berechnet	gefunden				
Br	68.89 pCt.	68.80	68.99	68.91	69.03	69.23
Cl	7.64 -	7.44	7.46	7.45	7.61	7.49.

Für $C_6H_8ClN_2Br_3$

	berechnet	gefunden				
Br	62.41 pCt.	61.38	61.70	—	—	—
Cl	9.26 -	9.08	9.18	—	—	—

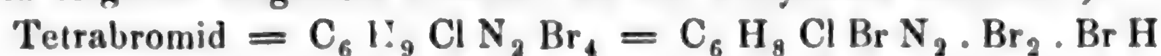
Werthe ab und als Regelmässigkeit stellte sich lediglich heraus, dass die für Brom gefundenen Zahlen um so höher wurden, je mehr Alkohol zur Lösung der Substanz in Anwendung gekommen war. Es erklärt sich das daraus, dass in concentrirten alkoholischen Lösungen der Substanz ein Theil des additionellen Brom momentan substituirend auf den Alkohol einwirkt und somit der schwefligen Säure gegenüber nicht mehr zur Wirkung kommt.

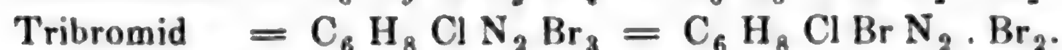
In Folge dessen wurde diese Methode verlassen und mit besserem Erfolg eine Methode angewendet, welcher sich in ähnlicher Form Huber bedient hat, um Bestimmungen für die Bromadditionsprodukte des Nicotins auszuführen [1]). Die abgewogene Substanz wurde in einem Kolben mit kaltem ausgekochten Wasser übergossen, alle Luft durch Wasserstoff oder Kohlensäure verdrängt und dann ein Strom schweflige Säure unter Erwärmen in das Wasser eingeleitet bis alle Substanz gelöst und schweflige Säure im Ueberschuss vorhanden war. Letztere wurde durch Wasserstoff und Kochen der Flüssigkeit wieder verdrängt und nun die in Schwefelsäure umgewandelte Menge SO_2 auf gewöhnlichem Wege als schwefelsaures Barium bestimmt und daraus die Menge des ursprünglich vorhandenen additionellen Brom berechnet.

Auf diesem Wege wurde mit Sicherheit nachgewiesen, dass sowohl in dem Tetrabromid als auch in dem Tribromid 2 Atome Brom angelagert enthalten sind.

Nach Feststellung dieser Thatsache war es nun einfach die Menge des hydrogenisirten und des durch Substitution in das Chloroxaläthylin eingeführten Brom auch zu ermitteln. Es wurde unter den oben angegebenen Bedingungen die Substanz in wässriger Natronlauge gelöst und mit Silbernitrat versetzt. Dabei fällt das additionelle Brom und das als Br H vorhandene gleichzeitig aus. Die Menge des ersteren war durch den vorhergehenden Versuch bekannt, aus der Differenz berechnet sich die des Br H. Der Antheil Brom endlich, welcher direct überhaupt nicht fällbar ist, muss substituirt in der Substanz enthalten sein.

Aus der Zusammenstellung der so gefundenen Daten ergeben sich folgende aufgelöste Formeln für die analysirten Bromide [2]):


Tetrabromid $= C_6 H_9 Cl N_2 Br_4 = C_6 H_8 Cl Br N_2 . Br_2 . Br H$


Tribromid $= C_6 H_8 Cl N_2 Br_3 = C_6 H_8 Cl Br N_2 . Br_2$.

Dafür, dass das Tetrabromid nur das bromwasserstoffsaure Salz des Tribromids ist, konnte auch leicht ein experimenteller Beweis beigebracht werden. Löst man nämlich das letztere in Chloroform

[1]) Ann. d. Chem. u. Phys. 131, 270.

[2]) Beiläufig sei erwähnt, dass bei einigen Darstellungen noch ein anderes Bromid beobachtet wurde, dem die Formel $C_6 H_9 Cl N_2 . Br_2$ zuzukommen scheint.

und leitet in die Lösung gasförmige Bromwasserstoffsäure ein, so erhält man direct das Tetrabromid.

Wie oben bereits erwähnt wurde, zersetzen sich die Bromide beim Kochen mit Wasser unter Entweichen von Bromdämpfen. Beiläufig lehrten quantitativ ausgeführte Versuche, dass nicht die Gesammtmenge des addirten Broms auf diese Weise frei wird und bestimmt werden kann, sondern dass ein Theil desselben durch eine Nebenreaction verloren geht.

Sei es nun, dass das Tetrabromid oder Tribromid mit Wasser zersetzt wurde, in beiden Fällen erhält man nach beendeter Bromentwicklung eine klare Flüssigkeit, welche beim Eindampfen viel BrH abgiebt und das bromwasserstoffsaure Salz ein und derselben Base enthält.

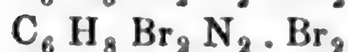
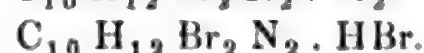
Diese Base, welche nach dem Abscheiden aus ihren Salzen mittelst Kali ein dickes, bei längerem Verweilen unter dem Exsiccator allmälig erstarrendes Oel darstellt, ist das Bromchloroxalaethylin $C_6 H_8 Cl Br N_2$.

Dasselbe ist sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und giebt schön krystallisirende Salze. Ausser dem direct gewonnenen im trocknen Zustand sehr hygroscopischen bromwasserstoffsauren Salz, wurden erhalten das salzsaure Salz in wasserhaltigen Prismen, das salpetersaure Salz in kleinen krummflächigen Nadeln, das Platinsalz $[C_6 H_8 Cl Br N_2 . HCl]_2 Pt Cl_4$ in schönen Blättern. Sehr charakteristisch ist das Silbersalz $[C_6 H_8 Cl Br N_2]_2 NO_3 Ag$. Es entsteht nach kurzer Zeit, wenn wässrige Lösungen der Base mit Silbernitrat versetzt werden, langsamer, wenn eine alkoholische Lösung der Base angewendet wird, weil das Salz sehr schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol ist Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in ausgezeichnet ausgebildeten, wasserhellen, glasglänzenden Prismen. Auch mit anderen Metallsalzen giebt das Chlorbromoxaläthylin Fällungen; dieselben sind ähnlich denjenigen, welche auch das Chloroxaläthylin giebt.

Das Brom in der freien Base scheint entsprechend fest gebunden zu sein wie das Chlor. Von wässrigem und alkoholischem Kali wird sie schwer angegriffen. Beim Destilliren zersetzt sie sich vollständig.

Wird das bromwasserstoffsaure Salz $C_6 H_8 Cl Br N_2 . HBr$ in wässriger Lösung mit Brom geschüttelt, so verschwindet die Farbe des letzteren sofort und es fällt ein gelbrother Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform an Schmelzpunkt und Eigenschaften leicht als das oben beschriebene Tetrabromid $C_6 H_8 Cl Br N_2 . Br_2 . HBr$ identificirt werden konnte, so dass auch durch diese Reaction die aus den analytischen Resultaten abgeleitete Constitutionsformel jenes Körpers ihre vollständige Bestätigung findet.

Die Analogie der hier beschriebenen Halogenderivate des Chloroxaläthylins mit den vom Nicotin bekannten ist auffallend und sie wird es noch mehr, wenn man sich Chlor in dem ersteren durch Brom ersetzt denkt. Man hat dann:

Derivate des Oxaläthylin.	Derivate des Nicotin.
$C_6 H_{10} N_2$	$C_{10} H_{14} N_2$
$C_6 H_8 Br_2 N_2 . Br_2 . HBr$	$C_{10} H_{12} Br_2 N_2 . Br_2 . HBr$
 $C_6 H_8 Br_2 N_2 . Br_2$	$C_{10} H_{12} Br_2 N_2 . Br_2$
$C_6 H_8 Br_2 N_2 . HBr$	 $C_{10} H_{12} Br_2 N_2 . HBr.$

In ähnlicher Weise wie Brom kann Jod mit dem Chloroxaläthylin verbunden werden.

Das Studium der Base nach anderen Richtungen wird fortgesetzt und soll baldmöglichst, namentlich über ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel berichtet werden.

---

306. Ira Remsen: Ueber die Xylolsulfamide.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In dem 8. Hefte dieser Berichte, welches mir heute zugekommen ist, befindet sich eine Notiz von F. Witting und Jul. Post über die Darstellung isomerer Sulfoxylole. Seit einiger Zeit bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. M. W. Iles mit diesem Gegenstande beschäftigt, und vor vierzehn Tagen haben wir eine Mittheilung über unsere Resultate an die Berichte nach Deutschland abgeschickt. Es lag uns nicht so viel daran die Sulfoxylole für sich zu studiren, als vielmehr das Verhalten derselben gegen Oxydationsmittel genau zu untersuchen; und obwohl wir die Absicht hatten, nebenbei die Sulfoxylole auch zu studiren, sind wir gern bereit von diesem Theile der Untersuchung zurückzutreten.

Seit unserer ersten Mittheilung haben wir gefunden, dass die vollständige Trennung der Xylolsulfamide schwerer ist als es zuerst schien. Aus unserem rohen Produkt haben wir nur drei Körper isoliren können. Einer davon, wie schon angegeben, schmilzt bei 132°; der zweite bei 110°. Diese beiden sind Derivate vom Isoxylol. Der dritte Körper wurde nicht rein erhalten und wir wissen daher nicht, ob er von dem Paraxylol oder dem Isoxylol herstammt. Dieser dritte Körper entstand in dem von uns untersuchten Fall in viel kleinere Quantiät, als die zwei ersten.

Wir haben das Amid vom Schmelzpunt 132° für sich und mit Kalk destillirt und in beiden Fällen eine reiche Ausbeute an einem in Wasser unlöslichen, aus Alkohol krystallisirenden Körper erhalten. Wir behalten uns die Untersuchung dieses Körpers vor.

Durch Oxydation eines Gemisches, in dem das Amid von Schmelzpunkt 110° und das dritte Amid enthalten waren, haben wir nicht nur die von uns schon beschriebene Parasulfamintoluylsäure, sondern auch eine zweite Säure mit ähnlichen Eigenschaften erhalten. Der Schluss unseres Universitätsjahres verhindert uns augenblicklich an der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes.

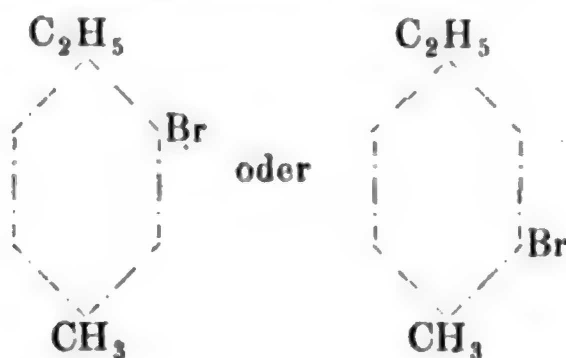
Nach den Ferien wollen wir unsere Untersuchungen wieder aufnehmen. Damit wir ungestört arbeiten können, erlaube ich mir schon das Feld zu beschreiben, welches wir zu bearbeiten beabsichtigen.

Nach unseren bisherigen Untersuchungen zerfallen die meisten Triderivate des Benzols durch Oxydation in die einfachsten Oxydationsprodukte.

Ich habe nun die Absicht, eine grosse Zahl von solchen Derivaten wie auch von Biderivaten, zu untersuchen, um wo möglich die Bedingungen festzustellen, welche das vollständige Zerfallen des Moleküls verhindern.

Es liegt schon ziemlich viel Material zur Beurtheilung der angeregten Frage vor, doch reicht es noch lange nicht aus. Es ist auch möglich, dass es mir nicht gelingen wird, einen bestimmten Schluss zu erreichen. Doch erlaube ich mir, mir Untersuchungen in angegebener Richtung einstweilen vorzubehalten.

Eine ähnliche Art der Untersuchung werde ich auch in nächster Zeit der Prüfung unterwerfen. Nach den Angaben liefert das Bromparaxylol bei der Oxydation eine einbasische Säure, die Bromparatoluylsäure. Diese Thatsache zeigt, dass das Bromatom die Oxydation des einen Methyls verhindert. Das Brom beschützt, wie ich glaube, die Gruppe, gegen welche es sich in der Orthostellung befindet. Es ist wahrscheinlich, dass das Sulfamid aus Paraxylol sich in ähnlicher Weise verhalten werde. Wenn man nun aber mit Aethyltoluol arbeitet, so könnte man leicht beurtheilen, ob die Methylgruppe oder die Aethylgruppe die stärkste abstossende Wirkung auf das Bromatom ausübt. Das Bromäthyltoluol könnte entweder



sein.

Hat es erstere Formel, so sollte man durch Oxydation die Bildung einer Säure $C_6H_3 . C_2H_5 . Br . COOH$ erwarten; während wenn

letztere Formel richtig ist, die Säure $C_6H_3 . CH_3 . Br . COOH$ wahrscheinlich gebildet wird.

Durch Veränderung der Substanzen könnte man mittelst Versuchen dieser Art interressante Schlüsse über den Einfluss verschiedener Sumpfgasreste auf eintretende substituirende Atome oder Atomgruppen ziehen.

Baltimore, Vereinigte Staaten, den 2. Juni, 1877.

---

307. Karl Zulkowsky: Bildung der Rosolsäure aus Kresol und Phenol.

(Eingegangen am 21. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Die von Caro und Wanklyn gemachte Entdeckung, dass durch Diazotirung des Rosanilins Rosolsäure gebildet wird, ferner die in dem 10. Hefte dieser Berichte von Dale und Schorlemmer gemachte Mittheilung, zufolge welcher es ihnen gelang, das Kolbe-Schmitt'sche Aurin (Rosolsäure) in Rosanilin überzuführen, machen es im hohen Grade wahrscheinlich, dass Aurin und Rosolsäure identisch sind.

Ich habe mich im Laufe dieses Jahres unter Mitwirkung der Herren Hoschek, Renner und Niemetz eingehend mit dem Studium des Oxal-Rosolsäure-Prozesses befasst und so manche interessante Aufschlüsse erhalten, die ich demnächst zu veröffentlichen gedenke. Es war mir unter Anderem möglich, aus Corallin 5 verschiedene Körper, darunter eine reichliche Menge von Leukorosolsäure abzuscheiden, und diese mag in manchen Fällen der Grund gewesen sein, warum der Wasserstoffgehalt der Corallin-Rosolsäure zu hoch gefunden wurde.

Das wichtigste Ergebniss meiner Untersuchungen ist aber ohne Zweifel die Thatsache, dass ein Gemenge von 2 Mol. Kresol, 1 Mol. Phenol und 3 Mol. Schwefelsäure mit gepulverter Arsensäure bis höchstens 120^0 C. erhitzt, sehr rasch eine tiefbraungelbe Farbe annimmt und sich nach einigen Stunden stark verdickt.

Es lässt sich nunmehr aus dieser Masse mittelst Wasser ein metallisch grüner, harzartiger Körper herausfällen, der alle Eigenschaften der Rosolsäure besitzt. Phenol allein giebt unter diesen Verhältnissen keine greifbaren Mengen dieses Farbstoffes.

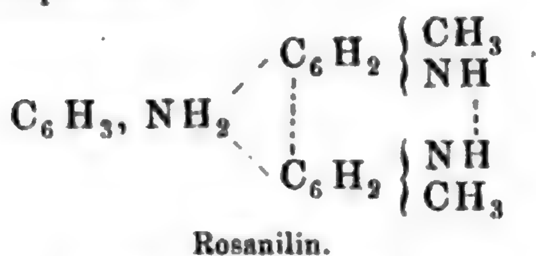
Dieser Prozess bildet ein Analogon der Rosanilinbildung und ist eine wichtige Ergänzung der von Liebermann und Schwarzer gemachten Entdeckung, wonach Rosolsäure auch aus Salicylaldehyd und Phenol gebildet wird. [1])

---

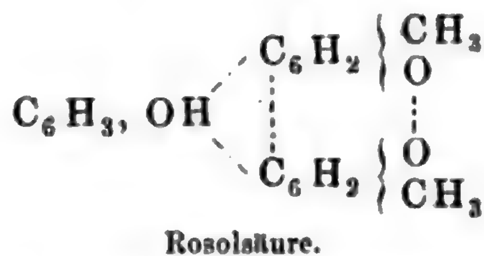
[1]) Diese Berichte IX, 800.

Es gewinnt dadurch die Ansicht, dass die beiden Rosolsäuren, die man aus Fuchsin und Corallin erhält, identisch sind, eine neue Stütze und der Oxal-Rosolsäure-Prozess eine richtigere Deutung.

Ich glaube, dass die unten angegebenen Structurformeln für Rosanilin und Rosolsäure allen bisher bekannten Reactionen am besten entsprechen:



Rosanilin.



Rosolsäure.

Bezüglich der von Dale und Schorlemmer gemachten Bemerkung [1]), dass das von mir im Corallin nachgewiesene Harz im reinen Zustande nicht blassroth, sondern weiss sei, so ist dies in der That richtig, denn die Färbung hängt nur von dem Oxydationszustande ab.

Es tritt oft mit prachvoll rother Farbe auf und lässt sich durch Natriumamalgam völlig entfärben.

Ich habe ferner das Corallin stets unter Einhaltung eines Ueberschusses von Phenol bereitet, das Gemisch von Schwefelsäure und Phenol früher auf dem Wasserbade erwärmt, hingegen die ganze Menge der Oxalsäure eingetragen. Es resultirte bei einer Erhitzung auf 110—120° C. ein Corallin, welches immer 40—50 pCt. Harz enthielt.

Laboratorium der chemischen Technologie an der
k. k. techn. Hochschule in Brünn.

308. Albert Atterberg: Die Terpene des schwedischen Holztheers aus Pinus sylvestris.

(Eingegangen am 23. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In Schweden wird in manchen Gegenden durch trockene Destillation kienigen Fichtenholzes neben Holzessig und Holzgeist viel Theer und Theeröl gewonnen. Von den Bestandtheilen dieses Theeröls ist nur einer, das Reten, durch die Arbeiten von Fritzsche, Wahlforss und Ekstrand näher untersucht worden. Die am leichtesten flüchtigen Antheile des Theeröls, das „Holzöl", wird zur Gewinnung des darin enthaltenen Terpentinöls weiter verarbeitet. Ueber die Terpene dieses Oels sind bisher meines Wissens keine genaueren Untersuchungen ausgeführt worden. Der Umstand, dass das

[1]) Diese Berichte X, 1017.

Terpentinöl der Fabrikanten keine ganz constanten Eigenschaften besitzt, hat folgende Arbeit veranlasst.

Der zu der Untersuchung angewandte Rohstoff war „das rohe Holzöl“ der Fabriken. Durch wiederholte Behandlung mit Kalilauge wurde dieses Oel von kreosotartigen Körpern und Harzsäuren befreiet; darauf wurde es der fractionirten Destillation unterworfen. Diese Operation war aber eine sehr lästige; nur durch Anwendung gut konstruirter Apparate und durch mehr als zwanzigmalige Fractionirungen gelang es, die Hauptbestandtheile des Oels zu trennen. Zu völligen Reinigung wurden die Terpene endlich über Natrium destillirt. Die Produkte der Fractionirung waren die folgenden:

1) Zwischen 60° und 120° destillirende Antheile, die wenigstens zwei verschiedene sauerstoffhaltige Körper enthalten. Da sie eigenthümliche Reactionen lieferten, werde ich sie künftig näher untersuchen.

2) Ein Terpen von dem Siedepunkt 156.5—157.5°, das durch seine Eigenschaften als Australen anerkannt wurde.

3) Ein zweites Terpen von dem Siedepunkt 173—175°, dass den Geruch nach frischem Fichtenholz besass. Da es mit keinem anderen Terpen identificirt werden konnte, habe ich demselben den Namen „Sylvestren“ beigelegt.

4) Ueber 200° destillirende Fractionen, die sich an der Luft schnell oxydirten und gelbfärbten — das über 280° Destillirte, schwärzte sich sogar. Ich konnte bisher daraus keinen reinen Körper isoliren. Wahrscheinlich bestehen diese Fractionen aus Mischungen von Polyterpenen und ihren Oxydationsprodukten.

Die beiden Terpene — die Hauptbestandtheile (80 pCt.) des Oels — besassen folgende Eigenschaften:

Australen des Fichtenholztheers wurde erhalten als farblose Flüssigkeit von Terpentinölsgeruch und von dem Volumgewicht 0.8631 bei 16°.

Der Siedepunkt wurde zu 156.5—157.5° gefunden. (Der ganze Quecksilberfaden in den Dämpfen).

Das Rotationsvermögen für polarisirtes Licht, mit Wild's Apparat bestimmt, war + 36.3°.

Schwefelsäure, Salpetersäure nnd Jod wirken auf das Terpen ganz so ein, wie auf gewöhnliches Terpentinöl.

Antimontrichlorid reagirt unter Erwärmen. Das Produkt, mit Alkohol gefällt, durch Aether extrahirt, und dann einige Zeit zur Entfernung flüchtiger Bestandtheile erhitzt, lieferte eine bei gewöhnlicher Temperatur starre, fast ungefärbte, kolofoniumähnliche Masse (Riban's Tetraterebenten).

Die Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	87.63	88.24
Wasserstoff	11.92	11.76.

Chlorwasserstoffgas wird von dem Kohlenwasserstoff unter Erwärmen absorbirt, unter Bildung theils flüssiger, theils fester Produkte.

Festes Chlorhydrat des Australens wurde bereitet durch Behandlung gut gekühlten Australens mit Chlorwasserstoffgas, Auspressen des festen Reactionsprodukts und wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus Alkohol.

Es wurde so erhalten in fiederförmigen Krystallen von Camphergeruch und von dem Schmelzpunkt 131°. Das Rotationsvermögen in alkoholischer Lösung wurde zu + 29.8 bestimmt.

Eine Chlorbestimmung der Verbindung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Chlorgehalt	20.11	20.58.

Da Riban verschiedene Terpenchlorhydrate durch ihr Verhalten zu Wasser genauer charakterisirt hat, wurde eine Probe von dem krystallisirten Chlorhydrate mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden auf 100° erhitzt. Die Wasserlösung lieferte aber nur Spuren von Chlorsilber. Alkoholische Kalilauge greift bei 100° auch sehr wenig an. Das Chlorhydrat ist also sehr beständig. Durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung wird die Verbindung theilweis in ein (Dichlorhydrat enthaltendes) Oel überführt.

Flüssiges Chlorhydrat des Australens wird als Nebenprodukt bei der Bereitung des festen erhalten. Durch wiederholtes Abkühlen auf — 10° wurde es soviel als möglich von festem aufgelösten Chlorhydrate befreiet. Mit dem so gereinigten Präparate wurden folgende Versuche vorgenommen.

Ein Theil davon wurde mit Wasser drei Stunden auf 100° erhitzt. Das Wasser enthielt dann viel Chlorwasserstoff. Nach Riban wird auch das entsprechende Chlorhydrat des Terebentens durch Wasser zersetzt. (Wurtz', Dictionnaire de Chimie).

Ein anderer Theil wurde mit alkoholischer Kalilauge vier Stunden gekocht. Bei Fällung der Lösung mit Wasser wurde ein Oel erhalten, das einigemal fractionirt wurde. Es zeigte sich dann aus zwei Körpern bestehend. Der eine bei 175—180° siedende war flüssig, der andere um 205° siedende erstarrte aber gleich und wurde als festes Australenmonochlorhydrat erkannt.

Da das letzte mehr als zwei Drittel des Produkts ausmachte, so geht daraus hervor, dass das flüssige Chlorhydrat mehr als 67 pCt. von dem festen Chlorhydrate enthielt.

Das letzte Resultat lässt mich vermuthen, dass das flüssige Chlorhydrat keine selbständige Verbindung ist. Riban sagt von dem

flüssigen Hydrate des Terebentens, dass es Dichlorhydrat enthält. Die festen Mono- und Dichlorhydrate bilden mit einander nach Berthelot flüssige Verbindungen oder Mischungen. Ich habe gefunden, dass festes Monochlorhydrat theilweise Chlorwasserstoff absorbirt und ein Oel bildet.

Riban hat als Beweis für die Selbständigkeit des flüssigen Chlorhydrats angegeben, dass es, wie er und Berthelot gefunden haben, stärkere Rotation zeigt als das feste Chlorhydrat. Soubeiran und Capitaine hatten indessen (im Jahre 1841) das entgegengesetzte beobachtet. Ich glaube, dass die von Berthelot und Riban optisch untersuchten Präparate Gemenge von festem Chlorhydrate und unverändertem Terpentinöl gewesen sind, das von Soubeiran und Capitaine untersuchte Chlorhydrat dagegen eine Mischung von festem Chlorhydrat mit inactivem Dichlorhydrat war. Die erste Mischung entsteht, wenn man das Terpentinöl während der Einleitung des Chlorwasserstoffgases sich erhitzen lässt; die andere hingegen, wenn man gut abgekühlt hat.

Das oben genannte, von mir aus dem flüssigen Dichlorhydrate dargestellte Terpen ist von dem unten beschriebenen Sylvestren ganz verschieden, es dürfte aber mit dem aus dem Dichlorhydrate entstehenden Terpilen identisch sein. Ich hoffe diesen Kohlenwasserstoff künftig genauer untersuchen zu können.

Dichlorhydrat des Australens. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Australens bekam ich ein Oel, aus welchem nach längerer Zeit eine kleine Quantität des Dichlorhydrats sich abschied. Bisher habe ich zu wenig davon erhalten, um es näher untersuchen zu können.

Aus dem oben Mitgetheilten geht hervor, dass das Australen des Fichtenholztheers in allen wesentlichen, chemischen Eigenschaften mit dem Terebenten von Berthelot und Riban übereinstimmt. Die Volumgewichte der beiden Verbindungen 0.8631 und 0.8635 (bei 16°, die letzte Ziffer nach Riban's Formel für die Ausdehnung des Terebentens berechnet) stimmen beinahe absolut überein. Die Schmelzpunkte der Monochlorhydrate sind identisch. Nur ist mein Kohlenwasserstoff rechtsdrehend und muss daher nicht mit Terebenten, sondern mit dessen rechtsdrehender Modification, dem Australen, identificirt werden. Das Australen Berthelot's und das meinige haben jedoch nicht denselben Rotationscoëfficienten. Die Verbindung Berthelot's zeigte eine Rotation von nur 21.5° (für die empfindliche Farbe); mein Terpen ergab 36.3° (für Natriumlicht). Da aber Berthelot gezeigt hat, dass die in dem Terpentin vorkommenden Säuren die Rotation der Terpene verändern können und übrigens auch Montgolfier neuerdings ähnliche Verhältnisse entdeckt hat, so kann dieser Umstand

nicht durch eine chemische Verschiedenheit der Oele verursacht werden, sondern mein Terpen ist nur als eine von inactivem oder rechtsdrehendem Terebenten freiere Form von Berthelot's Australen aufzufassen.

Riban hat für das in reinstem Zustande dargestellte Terebenten die Rotation —40.32° angegeben. Mein Australen zeigte + 36.3°. Ebenso ergab das Monochlorhydrat des Terebentens nach Berthelot eine Rotation von —31° (für die empfindliche Farbe). Mein Monochlorhydrat zeigte +29.8° (für Natriumlicht). Die Aehnlichkeit dieser Ziffern macht es wahrscheinlich, dass die beiden Terebentenmodificationen in reinstem Zustande ganz dieselbe Rotation zeigen müssen.

Das Sylvestren des Fichtenholztheers besitzt folgende Eigenschaften.

Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von einem charakteristischen Geruch, der demjenigen frischen Fichtenholzes sehr ähnlich ist. Diese Aehnlichkeit tritt besonders hervor, wenn das Sylvestren noch nicht völlig gereinigt worden ist.

Der Siedepunkt des Sylvestrens liegt bei 173—175°. Die grösste Menge scheint wohl um 174° über zu destilliren, aber völlig constanter Siedepunkt konnte nicht erreicht werden.

Das Volumgewicht wurde zu 0.8612 bei 16° gefunden.

Mit Schwefelsäure und Salpetersäure zeigt es ganz dieselben Reactionen wie das Australen.

Jod reagirt zwar, aber weniger schnell und heftig als beim Australen.

Die Analyse der Verbindung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	87.50	88.28
Wasserstoff	11.63	11.76.

Der Kohlenwasserstoff hat also die Terpenformel $C_{10} H_{16}$.

Für Natriumlicht zeigte er den Rotationscoëfficienten + 19.5°; er war also rechtsdrehend.

Mit Chlorwasserstoffgas giebt er Mono- und Dichlorhydrate.

Sylvestrenmonochlorhydrat habe ich noch nicht rein dargestellt. Wenn Chlorwasserstoffgas in Sylvestren eingeleitet wird, entsteht eine ölförmige Mischung von Mono- und Dichlorhydraten, aus welcher nichts auskrystallisirt. Ich kann bisher von dem Monochlorhydrate nur mittheilen, dass es von alkoholischer Kalilauge bei 100° beinahe vollständig, wie es scheint, zersetzt wird.

Sylvestrendichlorhydrat wird erhalten, wenn man Chlorwasserstoffgas in einer ätherischen Auflösung des Sylvestrens leitet.

Nach Abdestilliren des Aethers gesteht das rückständige Oel, wenn es in offenen Schaalen hingestellt wird, nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, die von öligen Produkten abgepresst wird. Nach einigen Umkrystallisationen aus Alkohol bekommt man reines Dichlor-

hydrat, das in glänzenden, breiten, platten Nadeln oder stabförmigen Krystallen auftritt. Es ist in Alkohol leicht löslich. Der Schmelzpunkt desselben wurde zu 72—73° gefunden. Bei der Analyse wurde erhalten:

	Gefunden.	Berechnet.
Chlorgehalt	34.97	35.63.

Um die Beständigkeit des Dichlorhydrats zu untersuchen, wurde es mit Wasser im zugeschmolzenem Rohre drei Stunden auf 100° erhitzt. Die dann aus der Lösung erhaltene Chlorsilbermenge entsprach 15.60 pCt. Chlor. Auf ähnliche Weise wurde mit alkoholischer Kalilauge 33.97 pCt. Chlor als Chlorwasserstoff frei gemacht. Das Dichlorhydrat wird also durch alkoholisch Kalilauge beinahe vollständig zersetzt. Bei diesen beiden Reactionen wurde ein intensiver Geruch nach Pelargonium beobachtet.

Aus dem Dichlorhydrate entstehendes Oel vom Geruch nach Pelargonium [1]. Um diesen eigenthümlich riechenden Körper zu isoliren, wurde eine etwas grössere Menge des Dichlorhydrats mit alkoholischer Kalilauge einige Stunden erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und destillirt. Binnen kurzem war die riechende Verbindung völlig übergegangen. Sie wurde von Wasser abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und dann analysirt. Die Analyse lieferte 85.44 pCt. Kohlenstoff und 11.98 pCt. Wasserstoff, was einer Formel $4 C_{10} H_{16} + H_2 O$ (berechnet 85.41 pCt. C und 11.74 pCt. H) entspricht. Das analysirte Oel schien darum eine Mischung von einem Terpene mit Terpinol $2 C_{10} H_{16} + H_2 O$ zu sein. (Es war doch vielleicht noch chlorhaltig.) Bei der Destillation zeigte es auch keinen constanten Siedepunkt, denn es fängt schon bei 160—165° an zu destilliren. Der Siedepunkt war bei 175° einige Zeit constant, erhöhte sich dann aber über 200°.

Ich versuchte dann den Körper so zu bereiten, dass keine Terpinolbildung möglich war. Ich benutzte zu diesem Zweck Oppenheim's Methode zur Bereitung des Camphens, (Behandeln mit Anilin). Das Dichlorhydrat wurde zu diesem Zwecke mit dem doppelten Gewicht Anilin vermischt und erhitzt. Bei 140° fängt die Reaction schon an. Die Temperatur erhöhte sich dann schnell bis auf 175°, wo die Mischung in lebhaftes Sieden kam. Das stark gefärbte Produkt, durch verdünnte Essigsäure von Anilin befreit, wurde einige Mal fractionirt. Es schien dann ungefähr zur Hälfte aus einem bei 175—180° siedenden Terpen zu bestehen. Die andere Hälfte liess sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Vermuthlich war die letztere noch chlorhaltig. Das Terpen besass nicht ganz den charakteristischen Geruch des vorigen Präparates. Fortgesetzte Untersuchungen sind darum

[1] Pelargonium graveolens?

nothwendig, die Natur dieser Verbindung besser zu erklären. Mit Chlorwasserstoffgas behandelt, liefert das Terpen wieder das bei 72—73° schmelzende Dichlorhydrat.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, ist das Sylvestren in Bezug zu den anderen bekannten Terpenen gut charakterisirt. Wie die anderen um 174° siedenden Terpene giebt es leicht ein Dichlorhydrat; dieses Chlorhydrat aber zeigt den Schmelzpunkt 72—73°, während die anderen dargestellten Dichlorhydrate nicht höher als bei 50° schmelzen.

Das Volumgewicht 0.861 ist übrigens sehr charakteristisch, denn es sind sonst hauptsächlich nur die wirklichen Terpentinöle, die dieses höhere Gewicht besitzen. Die um 174° siedenden haben selten ein Volumgewicht höher als 0.850. Nur zwei Kohlenwasserstoffe letzter Klasse zeigen ein höheres Volumgewicht, die Terpene nämlich des Pfefferminzöls (0.8602) und des Eucalyptusöls (0.8642) (Gladstone).

Ich darf hier nicht unbeachtet lassen, dass den Bereitungsmethoden zufolge, das von mir bereitete Sylvestren möglicherweise durch wenig aus Australen entstandenes Isoterebenten verunreinigt sein konnte. Da diese Terpene denselben Siedepunkt besitzen, sind sie nicht zu trennen. Indessen konnte diese Verunreinigung nur unbedeutend gewesen sein.

Da, nach Berthelot und Flückiger, höher siedende Terpene sowohl in dem englischen als dem französischen und venetianischem Terpentinöl vorkommen, so scheint es nicht unwahrscheinlich, dass man das Sylvestren auch bei anderen Coniferen wiederfinden wird.

Anhang. Ueber das ätherische Oel der Fichtennadeln. Da ich eine Probe solchen Oeles besass, war es von Interesse, zu sehen, ob dieses Oel einige Aehnlichkeit mit den Terpenen des Fichtenholztheers zeigen sollte. Hagen hat im Jahre 1844 (Pogg. Ann. 63) das Oel ein wenig untersucht. Er fand darin ein Terpen „von angenehmem, aromatischen Geruch“. Ein Fractionirungsversuch belehrte mich aber, dass dieses Oel sicherlich drei verschiedene Körper enthält, wovon der eine ohne Zweifel ein wirkliches Terpentinöl ist (er hatte den Geruch des Terpentinöls; Hagen konnte aus seinem Oel wenig eines festen Monochlorhydrats erhalten.) Der andere, etwas höher siedende, ist vielleicht Sylvestren; der dritte ist ein viel höher siedendes, sehr stark aromatisch riechendes Oel, das wohl ein eingehenderes Studium verdienen sollte. Es ist offenbar hauptsächlich dieses Oel, das dem ätherischen Oel der Fichtennadeln den charakteristischen Geruch verleiht.

Upsala, Juni 1877.

309. C. Loring Jackson u. Woodbury Lowery: Ueber Parabrombenzylverbindungen.

(Eingegangen am 23. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Wir haben schon früher[1]) die Darstellungsweise und die Eigenschaften des Parabrombenzylbromids beschrieben und haben nur hinzuzufügen, dass man diese Substanz auch aus Benzylbromid durch Behandlung mit Brom und etwas Jod in der Kälte bereiten kann, aber diese Methode steht weit hinter der aus Parabromtoluol zurück.

Parabrombenzylalkohol $C_6 H_4 Br CH_2 OH$. Diese Substanz wurde am leichtesten dadurch dargestellt, dass man Parabrombenzylbromid einige Tage mit Wasser in einem Kolben mit Rückflusskühler kochte bis es die Augen nicht mehr angriff. Sie wurde auch auf die gewöhnliche Weise durch Erhitzen des Parabrombenzylacetats mit wässerigem Ammoniak auf 150° erhalten. Eine Verbrennung gab C 44.94 anstatt C 44.92, H 3.99 anstatt H 3.74 pCt. Sie bildet lange farblose, elastische, flache Nadeln mit einem schönen, perlenartigen Glanz und unangenehmem Geruch; sie greift die Augen nicht an, schmilzt bei 69°, lässt sich mit Wasserdampf, aber langsam, destilliren und ist sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, und sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Parabrombenzylacetat wurde zur Analyse nicht rein genug erhalten. Als man zu der alkoholischen Lösung, die durch Kochen des Parabrombenzylbromids mit Natriumacetat und Alkohol bereitet worden war, Wasser schüttete, fiel ein mehr oder minder gefärbtes Oel, das die Augen gar nicht angriff. Dieses wurde getrocknet und rectificirt, bei der ersten Destillation ging der grösste Theil bei ungefähr 253° über, aber nochmals fractionirt siedete eine sehr bedeutende Portion bei niedrigerer Temperatur, und je öfter es destillirt wurde, desto minder constant wurde der Siedepunkt, bis nach mehreren Destillationen Krystalle im Destillat und Rückstand erschienen, während fast ein Viertel der ganzen Menge unter 100°, ein zweites Viertel unter 247° überging; auch griffen die sämmtlichen Fractionen die Augen heftig an, eine Eigenschaft, die das Acetat vor der Rectification nicht besass. Die Krystalle waren kleine, weisse Nadeln, die sich sehr leicht in Ammoniak auflösten und ein Silbersalz lieferte, das analysirt Ag 35.75 anstatt Ag 35.06 gab. Die nicht ganz reine Säure schmolz bei 240—250° und muss daher Parabrombenzoësäure sein. Leider müssen wir das ausführliche Studium der anderen Produkte dieser interessanten Zersetzung bis zu einer späteren Mittheilung aufschieben. Das Acetat bildet vor der Destillation eine ölige Flüssigkeit, die, schwerer als Wasser, einen angenehmen Geruch besitzt, der

[1]) Diese Berichte IX, S. 931.

dem des Essigäthers etwas ähnlich ist. Der Siedepunkt konnte wegen der oben erwähnten Zersetzung nicht genau bestimmt werden, liegt aber wahrscheinlich zwischen 250 und 260°.

Das Parabrombenzylcyanid $C_6 H_4 Br CH_2 CN$ wurde durch Kochen des Parabrombenzylbromids mit einer alkoholischen Lösung des Kaliumcyanids erhalten. Die neue Verbindung, durch Wasser gefällt, bildete ein Oel, das nach einiger Zeit Krystalle absetzte, und später fast gänzlich erstarrte. Die Krystalle bildeten entweder abgestumpfte, mit leichter Spaltung versehene Quadratoctaeder, ganz ähnlich den Krystallen des Kaliumferrocyanids, oder Zwillingskrystalle, die die architectonische Form des vierblätterigen Klees auf sehr schöne Weise nachahmten. Sie haben eine gelbe Farbe, werden aber beim Umkrystallisiren aus Alkohol weiss, riechen stark und unangenehm, schmelzen bei 46° und sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Durch heisse Salzsäure oder alkoholisches Kaliumhydrat werden sie in die entsprechende Säure verwandelt. Eine Analyse gab N 6.58 anstatt N 7.10.

Parabromalphatoluylsäure $C_6 H_4 Br CH_2 COOH$ wurde durch Erhitzen des Cyanids mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bereitet. Sie bildet lange, weisse, glänzende Nadeln, bei 114.5° schmelzend, wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich; in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Sie treibt die Kohlensäure sehr langsam und unvollständig aus ihren Salzen aus und löst sich leicht in Ammoniak und Natronlauge unter Bildung ihrer Salze auf. Durch eine Oxydationsmischung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wurde sie in Parabrombenzoësäure verwandelt.

Parabromalphatoluylsaures Ammonium bildet lange weisse, etwas gebogene Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Parabromalphatoluylsaures Silber $C_7 H_6 Br. COO Ag$ fiel als ein weisser Niederschlag, wenn man das Ammoniumsalz zu Silbernitrat hinzusetzte. Es ist in Wasser, selbst in siedendem, fast unlöslich, aber leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Eine Analyse gab Ag 33.33 anstatt Ag 33.57.

Parabromalphatoluylsaures Kupfer $(C_7 H_6 Br COO)_2 Cu$ ist bläulich grün, amorph, und in Wasser unlöslich. Eine Analyse gab Cu 13.77 anstatt Cu 12.90.

Das Calciumsalz ist in Wasser löslich und krystallisirt in Warzen, die unter dem Mikroskop das Aussehen einer Kastanienhülse zeigen. Das Bariumsalz bildet lösliche, undeutliche Krystallmassen.

Das Verhalten des Ammoniumsalzes zu folgenden Körpern wurde auch beobachtet. Mit Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen bildet es einen weissen Niederschlag, mit Bleisalzen

ebenfalls einen weissen Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem etwas löslich und aus dieser Lösung in kleinen, krystallinischen Flocken sich ausscheidend; mit Eisenoxydsalzen einen gelben Niederschlag.

Die Thonerde-, Chromoxyd-, Zinkoxyd-, Kobaltoxydul-, Nickeloxydul- und Bittererdesalze bringen keinen Niederschlag hervor.

Bekanntlich hat Radziszewski[1]) schon eine durch Behandlung der Alphatoluylsäure mit Brom erhaltene Substanz als Parabromalphatoluylsäure beschrieben. Seine Säure krystallisirt in grossen Prismen, die bei 76° schmelzen, lösliche Calcium- und Bariumsalze liefern, und mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure Parabrombenzoësäure geben; er hat auch in derselben Operation eine zweite bei 99° schmelzende Säure bekommen. Die Verschiedenheit zwischen den Resultaten von Radziszewski und den unseren rührt ohne Zweifel daher, dass er eine Mischung der Para- und der Orthobromsäure (oder auch vielleicht der Phenylbromessigsäure durch Einwirkung von Brom auf Alphatoluylsäure bei 150° hervorgebracht) unter den Händen hatte. Eine solche Mischung würde bei der Oxydation nur Parabrombenzoësäure liefern, und eine kleine Menge Orthobromsäure könnte sehr leicht den Schmelzpunkt von 114.5° auf 99° oder selbst 76° herabdrücken.

Unsere Säure andererseits wurde aus reinem Parabrombenzylbromid gemacht, so dass die Anwesenheit von isomeren Verbindungen dabei vollständig ausgeschlossen bleibt.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Parabrombenzylbromid wurde auch studirt; die beiden Substanzen vereinigen sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Krystallbrei, der, mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt wurde; auf diese Weise wurde eine schuppige, in Alkohol fast unlösliche Substanz erhalten, und eine zweite in Alkohol viel löslichere, die entweder in fächerartigen Nadelgruppen oder in etwas grösseren, unregelmässigen Primen krystallisirte. Diese erwies sich bei der Analyse als Triparabrombenzylamin $(C_6H_4BrCH_2)_3N$; N 2.53 anstatt N 2.67. Sie schmilzt bei 78—79°, ist nicht in Wasser, sondern in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich.

Eine Analyse der Schuppen zeigte, dass sie das entsprechende Hydrobromid $(C_6H_4BrCH_2)_3NHBr$ waren; N 2.19 anstatt N 2.29 Br 52.11 anstatt Br 52.54. Diese Schuppen sind weiss und perlenartig, schmelzen ungefähr bei 270°, sind in Wasser gar nicht, in Alkohol, selbst in kochendem kaum, aber in Aether leicht löslich. Möglicherweise hatte sich bei derselben Operation auch etwas Mono- und

[1]) Diese Berichte II, S. 207.

Diparabrombenzylamin gebildet, aber leider wurde der wässerige Auszug ohne Untersuchen verloren.

Durch Kochen des Parabrombenzylbromids mit Kaliumsulfocyanat wurde Parabrombenzylsulfocyanat $C_6H_4BrCH_2SCN$ erhalten; eine nicht sehr gut ausgeführte Analyse gab S 13.08 anstatt S 14.03. Es bildet weisse, oft 5 Cm. lange Bänder, die aus aneinanderklebenden Nadeln bestehen, hat einen starken und unangenehmen Geruch, schmilzt bei 25° und ist in Alkohol sehr löslich. Der ausserordentlich niedrige Schmelzpunkt macht das Reinigen der Verbindung sehr schwierig.

Eine ausführlichere Darlegung der in dieser Abhandlung kurz gegebenen Resultate wird in den „Proceedings of the American Academy. Boston U. S. 1877“ erscheinen.

Die Derivate des Parabrombenzylbromids werden, besonders in ihrem Verhalten beim Erhitzen und gegen Natrium, im hiesigen Laboratorium noch weiter untersucht werden, und wir hoffen, die Resultate dieser Untersuchung der Gesellschaft bald mittheilen zu können.

Harvard-Universität, Cambridge, Verein. Staat. v. Nord-Amerika, 6. Juni 1877.

---

310. W. Hammerschlag: Einige Bromderivate des Anthracens.
(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei der Wiederholung der Graebe-Liebermann'schen Arbeit über gebromte Anthracene, schien es mir von Interesse, zu untersuchen, wie weit sich die Bromirung des Anthracens durch Einwirkung von Brom auf bereits gebromtes Anthracen, bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, treiben lässt, und ob man vielleicht so zu dem Perbromanthracen gelangen könne. Ich habe jedoch gefunden, dass auf diese Weise die Substitution bei dem Hexabromanthracen ihr Ende erreicht, und werde ich nachstehend die Resultate meiner Arbeit kurz mittheilen.

Als Ausgangskörper diente mir das von Graebe und Liebermann zuerst dargestellte Tetrabromanthracen. Dasselbe wurde unter einer Glasglocke mehrere Tage lang Bromdämpfen ausgesetzt. Die ursprünglich lebhaft gelben Nadeln werden schmutzig weiss und leicht zu Pulver zerfallend. 82 Gr. Tetrabromanthracen lieferten so 137.5 Gr. Produkt, was sehr gut zur Aufnahme von 4Br stimmt. Der Körper ist Tetrabromanthracentetrabromid.

Zur Reindarstellung wird die Substanz mit Aether gewaschen, der eine geringe Menge eines dunkel gefärbten Körpers auflöst und ein weisses Pulver zurücklässt. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln

schwer löslich, am leichtesten in Schwefelkohlenstoff, der ungefähr 1 pCt. seines Gewichts davon aufnimmt. Bei dem Verdunsten der heiss gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff erhält man deutlich ausgebildete, farblose Prismen, die bei ungefähr 212° schmelzen und sich dabei zersetzen. Eine Brombestimmung dieses Körpers ergab 79.6 pCt. Brom und $C_{14}H_6Br_8$ verlangt 79.8 pCt.

Erhitzt man $C_{14}H_6Br_8$ so lange auf ca. 230°, bis keine Dämpfe von Brom und Bromwasserstoff mehr entweichen, so entsteht Pentabromanthracen.

Um es rein zu erhalten, löst man das Schmelzprodukt mehrmals aus Benzol um. Man erhält so einen pulverförmigen, gelben Körper, der unscharf bei 212° schmilzt und nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Das Pentabromanthracen ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Weinessig, leicht löslich in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff. Zwischen 2 Uhrgläsern sublimirt es in moosartigen Formen. Die Analyse lieferte 69.4 pCt. Br, berechnet für $C_{14}H_5Br_5$ 69.8 pCt. Br.

Mit Eisessig und Chromsäure oxydirt geht das Pentabromanthracen in Tribromanthrachinon über. Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in den höheren Homologen des Benzols und in Eisessig, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Es sublimirt in breiten, glatten Nadeln und schmilzt bei 365° C.

Behandelt man Tetrabromanthracentetrabromid mit alkoholischem Natron, so tritt schon bei geringem Erwärmen auf dem Dampfbade eine ziemlich heftige Reaction ein und es entsteht Hexabromanthracen. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich; am besten krystallisirt man es aus bei 130—160° siedender Naphta um, wo man es in seideglänzenden, goldgelben Nadeln erhält. Es sublimirt in federfahnenähnlichen, goldgelben Nadeln und schmilzt noch nicht bei 370° C. Die Brombestimmung gab 73.0 pCt. Br, für $C_{14}H_4Br_6$ berechnen sich 73.6 pCt.

Längere Zeit Bromdämpfen ausgesetzt, nimmt das Hexabromanthracen kein Brom mehr auf, sondern bleibt völlig unverändert. Mit Eisessig und Chromsäure oxydirt, erhält man aus dem Hexabromanthracen das Tetrabromanthrachinon.

Dieser Process verläuft quantitativ. Bei einer Probe lieferten 4.9 Gr. $C_{14}H_4Br_6$ = 3.97 Gr. $C_{14}H_4Br_4O_2$, berechnet 3.94 Gr. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich und scheidet sich immer wieder als Pulver aus; nur aus Schwefelkohlenstoff konnte es in kleinen, gelben Nadeln erhalten werden. Bei der Sublimation erhält man breite, dünne Nadeln resp. Blätter mit stark eingeschnittenen Rändern, die bei 370° noch nicht schmelzen. Eine Analyse ergab 61.1 pCt. Br und die Formel $C_{14}H_4Br_4O_2$ verlangt 61.06 pCt.

In der Hoffnung, vielleicht ein Tetraoxanthrachinon zu erhalten, schmolz ich das Tetrabromanthrachinon mit Natronhydrat; ich erhielt jedoch einen Farbstoff, der, durch Umkrystallisation aus Toluol gereinigt, sich als reines Alizarin erwies. Daneben waren auch geringe Mengen eines nichtfärbenden Körpers entstanden, der bei dem Auskochen mit Toluol zurückblieb, jedoch der geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte.

Höchst a. M., Laborat. d. Herren Meister, Lucius u. Brüning.

---

311. H. Vohl: Der Schwefelwasserstoffgehalt des Birresborner Mineralwassers.

(Eingegangen am 23. Juni.)

R. Fresenius hat in seinem Aufsatz: „Schwefelwasserstoff in alkalischen Säuerlingen“ [1]) meine Aeusserung: „Ein Wasser, welches neben kohlensauren Alkalien, sowohl Eisenoxydul gelöst, wie auch Eisenoxydhydrat suspendirt enthält, lässt eine Schwefelwasserstoffentwicklung nicht zu“, als eine unrichtige bezeichnet.

Hr. Fresenius scheint demnach den Eisenoxydhydratgehalt der Birresborner Quelle übersehen zu haben. Auch ist der mir von ihm gemachte Vorwurf „einer Blossstellung“ unbegründet.

Es ist ja eine bekannte Thatsache, welche durch neuere Erfahrungen nicht alterirt, sondern bestätigt wurde, dass in alkalischen Säuerlingen sehr geringe Spuren von Schwefelwasserstoff vorkommen können und selbst auch dann, wenn sie Eisen in der Form von doppelt kohlensaurem Eisenoxydul enthalten. Niemals aber findet man denselben in Quellen, welche auch nur Spuren von Eisenoxydhydrat enthalten.

Bei allen alkalischen Säuerlingen, bei welchen Spuren von Schwefelwasserstoff mit Sicherheit nachgewiesen wurden, kam das Eisen nur als doppelt kohlensaures Eisenoxydul vor.

Die von Herrn Fresenius aufgeführten Citate beweisen eben dieses vollständig und sind keineswegs dazu angethan, die Richtigkeit meiner Angaben in irgend einer Weise zu alteriren oder in Frage zu stellen.

Bezüglich des Schwefelwasserstoffgehaltes des Birresborner Mineralwassers sucht Hr. Fresenius den Beweis für die Richtigkeit seiner Angabe dadurch zu erbringen, dass er jene Quelle mit anerkannten Schwefelwässern und Thermen vergleicht.

Herr Fresenius führt nämlich weiter an, dass die Quellen zu Aachen, Burtscheid und Landeck neben doppeltkohlensaurem Natron,

---

[1]) Diese Berichte X, S. 688.

freier Kohlensäure und doppeltkohlensaurem Eisenoxydul Schwefelwasserstoff enthalten und Niemand wird die Richtigkeit dieser Angaben bezweifeln, da doppeltkohlensaures Eisenoxydul bei Gegenwart von sauren kohlensauren Alkalien und freier Kohlensäure von geringen Mengen Schwefelwasserstoff nicht sofort attaquirt wird und letzterer mit der aufsteigenden Kohlensäure entweichen kann. Setzt man jedoch einem solchen Wasser aufgeschlämmtes Eisenoxydhydrat zu, so bildet sich sofort Schwefeleisen und war die zugesetzte Menge dem Schwefelwasserstoffgehalt entsprechend, so ist eine Entwickelung des letzteren vollständig unmöglich.

Da nun in der Birresborner Quelle (in dem in ihr suspendirten ocherartigen Absatze) freies Eisenoxydhydrat vorkommt, so kann von einem Schwefelwasserstoffgehalt dieses Wassers keine Rede sein.

Vielfache Versuche an der Quelle selbst haben mir bezüglich eines Schwefelwasserstoffgehaltes stets negative Resultate gegeben. Denselben Erfolg hatte die Untersuchung des Versandtwassers, zu welchem Zweck mir die Birresborner Brunnengesellschaft bereitwilligst grössere Quantitäten dieses Wassers zur Verfügung stellte.

Die Aachener Quellen enthalten nach Liebig[1]) nur doppeltkohlensaures Eisenoxydul, und zwar die Kaiserquelle 0.00955; die Corneliusquelle 0.00597; die Rosenquelle 0.00597 und die Quirinusquelle 0.00525; — Eisenoxyd enthalten diese Wässer nicht und können sie nicht enthalten, weshalb das Auftreten von freiem Schwefelwasserstoff nicht auffallend erscheinen kann.

Nach R. Wildenstein[2]) enthält das Burtscheider Wasser 0.00487 doppeltkohlensaures Eisenoxydul, aber keine Spur von Eisenoxyd und Mannheim[3]) konnte in diesem Wasser nicht einmal Eisenoxydul nachweisen. Das Entwickeln von freiem Schwefelwasserstoff ist also auch hier nicht auffallend; setzt man zu beiden Wässern (Aachener und Burtscheider) Eisenoxydhydrat oder überhaupt ein neutrales Eisenoxydsalz, so bildet sich sofort schwarzes Schwefeleisen und der Schwefelwasserstoff ist spurlos verschwunden.

Bezüglich der Landecker Quelle (Therme), welche von L. Meyer[4]) untersucht wurde, ist zu bemerken, dass in derselben nur unwägbare Spuren von doppeltkohlensaurem Eisenoxydul nachgewiesen werden konnten, bei vollständiger Abwesenheit von Eisenoxyd.

Der Vergleich der Birresborner Quelle bezüglich eines Schwefelwasserstoffgehaltes mit den Schwefelwasserquellen von Aachen und Burtscheid und der Landecker Therme ist demnach nicht zulässig.

---

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 79, S. 94.

[2]) Journ. f. pract. Chem. Bd. 85, S. 100; Chem. Centralbl. 1862, S. 200.

[3]) Handbuch d. reinen u. angewandten Chemie v. v. Liebig, Poggendorff u. Wöhler Bd. V, Verzeichniss der Mineralwasseranalysen Tabelle I, No. 22.

[4]) Journ. f. pract. Chem. Bd. 91, S. 1; Chem. Centralbl, 1862, S. 607.

Was nun die Methode des Hrn. Fresenius betrifft, den Schwefelwasserstoffgehalt eines Mineralwassers durch den blossen Geruch zu constatiren, so kann dieselbe leicht zu Täuschungen Anlass geben.

Die Birresborner Brunnengesellschaft hat im vergangenen Herbst die von mir angeführte Mofette [1]) gegenüber dem Birresborner Brunnenhause auf dem andern Ufer der Kyll im Gerolsteiner Hochwalde gekauft und dieselbe auf geeigneten Weise fassen lassen, so dass das reichlich ausströmende Kohlensäure-Gas durch eine Röhrenleitung unter dem Bette der Kyll hin nach dem Mineralbrunnen geleitet wird. Dort wird nun vermittelst der bekannten Maschinen das Gas in das Mineralwasser gepresst und so an der Quelle eine doppeltkohlensaure Füllung mit natürlicher Kohlensäure vorgenommen.

Schon früher habe ich an Ort und Stelle das der Mofette entströmende Gas auf einen Gehalt an Schwefelwasserstoff, mit vollständig negativen Resultaten, geprüft.

Auch das Wasser der doppeltkohlensauren Füllung enthält keine Spur von Schwefelwasserstoff, wie dieses auch schon *a priori* anzunehmen war. —

Cöln, den 24. Mai 1877.

312. B. W. Gerland: Ueber die Trennung der Vanadsäure von den Alkalien als Ammoniumvanadat.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Die Fällung der vanadsauren Alkalien mit Chlorammonium ist bereits von Sefström und Berzelius angewandt, später wieder von von Hauer zur quantitativen Trennung der Vanadsäure von den Alkalien empfohlen, und seitdem in den Lehrbüchern als die zuverlässigste Methode angeführt. Ich bediente mich derselben ebenfalls, um aus einer Schmelze mit Kalium-Natrium-Carbonat, die mehrere Kgr. Vanadsäure enthielt, letztere abzuscheiden. Das gefällte Ammoniumvanadat war sorgfältig gewaschen, und hinterliess auch nach dem Rösten ein Pentoxyd, welches geschmolzen beim Erkalten mit der charakteristischen Feuererscheinung in prachtvollen Krystallen mit lebhaftem Glanze erstarrte. Nichts destoweniger erwies die Analyse derselben einen erheblichen Gehalt an Kalium. Um diese interessante Beobachtung weiter zu erforschen, unternahm ich die folgende Versuche, deren Resultate ich mich hiermit beehre der Gesellschaft vorzulegen.

1) Vanadpentoxyd wurde mit 3 Mol. Kalium-Natrium-Carbonat geschmolzen; die kochende Lösung der Schmelze mit heiss gesättigter

---

[1]) Diese Berichte IX, S. 1665.

Salmiaklösung gefällt, nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Salmiaklösung gewaschen bis das Filtrat sich ohne Rückstand verflüchtigen liess, darauf mit schwachem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaction. Das Salz wurde abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

1 Gr. des Salzes wurde zur Analyse in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei gefällt; das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt vom Schwefelblei getrennt, abgedampft und zur Verflüchtigung der Ammoniumsalze erhitzt. Es blieb ein Rückstand, der eine kleine Menge Vanad enthielt, zu dessen Entfernung die Masse in wenig Wasser gelöst und nochmals den beschriebenen Operationen unterworfen wurde. Der Glührückstand, mit Salzsäure befeuchtet und zu dunkler Rothgluth erhitzt, wog

0.0418 Gr. entsprechend:	4.18 pCt.
darin gefunden Chlor . .	1.92 -
daraus berechnet: Kalium	2.11 -

2) Das Ammoniumvanadat von 1. wurde, in kochendem Wasser gelöst, in eine kochende Salmiaklösung gegossen und der Niederschlag wie oben behandelt.

Die Analyse ergab:

0.28 pCt. Kalk
0.23 - Chlorkalium.

Der Gehalt an Kalk war aus dem Wasser aufgenommen, welches zur Lösung des Ammoniumsalzes verwandt war. Es war zufällig Brunnenwasser an Stelle von destillirtem genommen.

3) Ammoniumvanadat auf die angegebene Weise aus Kaliumorthovanadat dargestellt.

Die Analysen dieses und der folgenden Salze wurden wie oben beschrieben ausgeführt, aber mit der Abänderung, dass das Filtrat vom Bleivanadat heiss mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt und das Kochen bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit unterhalten wurde, worauf Filtration ohne Aufschub und Unterbrechung folgte. Die kleine Menge Vanad, welche stets in Lösung bleibt, scheidet sich bei diesem Verfahren mit dem Schwefelblei ab, so dass nur unwägbare Spuren im Filtrat bemerkbar sind. Ausserdem wird viel Zeit erspart.

1.4034 Gr. des Ammoniumvanadates gaben 0.0757 K_2SO_4

Aus diesem wurden erhalten: 0.1027 $BaSO_4$; (die Berechnung erfordert: 0.1013 $BaSO_4$); das Vanadat enthält demnach: 2.42 pCt. Kalium.

4) Das vorige Salz, aus Wasser umkrystallisirt.

0.5334 Gr. gaben 0.0046 Gr. Kaliumsulfat
entsprechend 0.867 pCt. Kaliumsulfat
enthaltend 0.39 - Kalium

5) Das Salz 4 wurde, in kochendem Wasser gelöst, in kochende Salmiaklösung gegossen.

1.0705 Gr. gaben: 0.0069 Gr. Kaliumsulfat
entsprechend 0.644 pCt. Kaliumsulfat
enthaltend 0.25 - Kalium

6) Vanadpentoxyd wurde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium in das Natriumorthovanadat übergeführt, dessen Lösung mit Chlorammonium gefällt und das Ammoniumsalz wie früher angegeben gereinigt. — Die Analyse erwies dasselbe als vollkommen rein und frei von Natrium.

Das Ammoniumvanadat kann also nicht frei von Kalium aus einer Lösung abgeschieden werden, welche Kalium enthält, während Natrium diese Eigenschaft nicht besitzt. Demnach ist die besprochene Trennung der Vanadsäure durch Ausfällen mittelst Chlorammonium nur anwendbar, wenn kein Kalium gegenwärtig ist.

Das Ammoniumsalz ist nicht die einzige Verbindung des Vanadiums, welche diese auffallende Eigenschaft bei ihrer Abscheidung eine gewisse kleine Menge Kalium aufzunehmen und auf's hartnäckigste zurückzuhalten, besitzt; ich habe dieselbe bereits beobachtet bei den folgenden Salzen, die sich in stark schwefelsauren Lösungen bilden: Neutrales und saures Vanadidsulfat ($V_2 3SO_4$ und $V_2H_2 4SO_4$), Vanadylosulfate ($V_2O_2 2SO_4$ und $V_2O_2H_2 3SO_4$) und dem Vanadylidsulfat ($V_2O_2 3SO_4$). Letzteres giebt mit K_2SO_4 sogar in Gegenwart von viel überschüssiger Schwefelsäure eine Krystallausscheidung von $K_2O_2V_2O_2 2SO_4 + aq$, während Natriumsulfat keine analoge Umsetzung verursacht.

Dem Kalium ähnlich verhält sich in einem gewissem Grade das Ammonium. So hält die Metavanadsäure, VHO_3, eine kleine Menge Ammonium sehr hartnäckig zurück (diese Berichte IX, Seite 873), die nicht durch Digestion mit Säure entfernt werden kann. Auch mehrere Metallsalze der Vanadsäure, z. B. Kupfer-Orthovanadat können nicht frei von Ammonium erhalten werden, wenn letzteres beim Ausfallen gegenwärtig war.

Macclesfield, Juni 1877.

---

313. A. Ladenburg u. Th. Engelbrecht: Derivate des Thymols.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Im Folgenden theilen wir die Resultate der schon früher[1]) angekündigten Versuche mit:

Dinitrothymol wurde in Kali gelöst und das entstandene Kalium-

[1]) Diese Berichte X, 51.

salz durch mehrfache Krystallisation aus Wasser gereinigt. Dasselbe wurde dann mit der berechneten Menge Jodäthyl und soviel Alkohol, dass ein Brei entstand, in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 140° — 150° erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde auf dem Wasserbad von Alkohol befreit, dann mit Aether ausgezogen, dieser abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol mehrfach krystallisirt. Man gewinnt so einen in fast farblosen, wie es scheint, monoklinen Tafeln krystallisirenden, bei 52°—53° schmelzenden Körper, dessen Analysen ihn als Dinitrothymoläther charakterisiren [1]).

	Gefunden.		Berechnet.
C	53.89	53.67	53.73
H	6.06	5.81	5.97.

Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur sehr wenig löslich und zersetzt sich bei der Destillation.

Um die entsprechende Diamidoverbindung zu erhalten, wurde er durch Zinn und Salzsäure reducirt, und die Flüssigkeit nach starker Verdünnung durch H_2S von Zinn befreit. Die vom Schwefelzinn filtrirte salzsaure Lösung wurde zur Trockne gebracht, und der krystallinische Rückstand aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Die Analysen des so gewonnenen von Salzsäure möglichst befreiten Körpers gaben keine mit einer annehmbaren Formel stimmende Zahlen, der Chlorgehalt wurde stets viel zu hoch gefunden. Ohne darauf weiter Rücksicht zu nehmen, wurde dieses Reductionsprodukt, dessen Violettfärbung auch wir ebenso wie Carstanjen beobachtet haben, durch eine verdünnte wässrige Lösung von Eisenchlorid oxydirt, indem es damit im Dampfstrom destillirt wurde. Die in der Vorlage sich sammelnden gelben Krystallflocken wurden filtrirt und durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es wurde dadurch eine Verbindung mit allen Eigenschaften des Oxythymochinons gewonnen, deren Schmelzpunkt nahe übereinstimmend mit unsern frühern Beobachtungen zu 169°—172° gefunden wurde.

Einen Aether des Oxythymochinons haben wir bei dieser Reaction nicht erhalten, doch haben wir bei dem Suchen nach demselben in den Mutterlaugen des Oxythymochinons einen in braunrothen starkglänzenden Blättchen krystallisirenden Körper gefunden, dessen Schmelzpunkt bei etwa 210° lag. An eine vollständige Reinigung desselben konnte bei den sehr kleinen Mengen, die sich davon gebildet hatten, nicht gedacht werden, immerhin aber gab uns die Analyse darüber Aufschluss, dass wir keinesfalls das Aethoxythymochinon unter Händen hatten, der Körper enthielt im Gegentheil viel weniger Kohlenstoff als das Oxythymochinon, und die Analyse stimmte annähernd mit der Formel eines Bioxythymochinon überein. Aus den

[1]) Vergl. auch Carstanjen. Journal f. prakt. Chem. 15, 403.

Versuchen, die unten mitgetheilt werden, geht denn auch überzeugend hervor, dass wir es hier mit annähernd reinem Bioxythymochinon zu thun hatten. Darauf hin halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass die Schmelzpunktsdifferenzen, die bei dem Oxythymochinon gefunden wurden, von einer Verunreinigung desselben mit Bioxythymochinon herrühren, und glauben der von Liebermann und namentlich von Carstanjen vertretenen Ansicht von der Existenz zweier isomerer Oxythymochinone zunächst entgegen treten zu müsssen. Doch wollen wir hier zur Begründung unsrer Anschauung nur anführen, dass Gemenge von Oxy- und Bioxythymochinon alle möglichen zwischen 170° und 220° liegenden Schmelzpunkte zeigen können, wie dies von den isomeren Oxythymochinonen behauptet wird.

Die bisher erwähnten Thatsachen verdienen nur geringes Interesse — keinesfalls können sie zur Entscheidung der in Frage stehenden theoretischen Anschauung verwerthet werden. Wir haben daher diese durch Inangriffnahme der zweiten Reihe der schon früher (l. c.) angegebenen Versuche herbeizuführen gesucht.

Die Einwirkung von PCl_5 auf Binitrothymol lässt sich nicht ohne Schwierigkeiten ausführen[1]). Die Zersetzung geschah in der Weise, dass wir je 20—25 Gr. Binitrothymol mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid in einem Becherglase mengten und dann allmählich unter stetem Umrühren gelinde erwärmten bis eine Reaction eintrat. Dieselbe beginnt etwa bei 115°—120° und kann leicht daran erkannt werden, dass die flüssig gewordene dunkelrothe Masse zu perlen beginnt und Salzsäure entweicht. Das Erhitzen wird dann unterbrochen, um Verpuffungen der ganzen Masse, die bei heftiger Reaction leicht eintreten, zu vermeiden und erst dann wieder fortgesetzt, wenn die Reaction zu träge geworden ist. Ist die Reaction beendet, so kann man dreist die Flüssigkeit zum Sieden erhitzen. Wir haben daher meist mehrere Portionen vereinigt und im Oelbad, das bis auf etwa 135° nach und nach erhitzt wurde, das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirt. Indem wir das Destillat rektifizirten, konnten wir uns überzeugen, dass dasselbe aus Phosphoroxychlorid (Sdp. 108°) mit kleinen Mengen von Phosphorpentachlorid bestand, dass es aber kein PCl_3 enthielt.

Der Destillationsrückstand wurde nach dem Erkalten in kaltes Wasser gegossen, um den Rest der Phosphorverbindungen zu zerstören. Er erstarrte dann zu einer klebrigen Masse, die mehrfach mit verdünnter Sodalösung gewaschen wurde, zur Entfernung von nicht zersetztem Binitrothymol. Nach Verdrängung der Soda durch Wasser wurde die Masse ziemlich fest, so dass sie abgepresst werden konnte. Sie wurde alsdann in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle

[1]) Vergl. übrigens Clemm, Journal f. prakt. Chem. 1, 45.

gekocht. Beim Stehen des Filtrats schieden sich reichlich gut ausgebildete, schwach gefärbte Krystalle ab, die abermals in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht wurden. Jetzt krystallisirten hellgelbe Prismen, die als reines Binitrochlorcymol angesehen werden dürfen. Die Analyse gab nämlich folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{11}ClN_2O_4$.
C	45.9	46.42
H	4.47	4.25
Cl	13.88	13.75.

Das Binitrochlorcymol schmilzt bei 100°—101°, es ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwerer löslich.

Aus den Mutterlaugen des Binitrochlorcymols konnten nach Abdunstung des Alkohols durch Destillation im Wasserdampfstrom kleine Mengen eines gelb gefärbten Oels gewonnen werden, das durch Lösen in Alkohol nochmals krystallinisches Binitrochlorcymol lieferte. So wurden im Ganzen etwa 80 Gr. des Körpers gewonnen, 12 pCt. von der in Anwendung gekommenen Menge Thymol.

Das Binitrochlorcymol wurde nun mit Hülfe von Zinn und Salzsäure reduzirt, mit der Vorsicht, dass stets nur kleine Mengen auf einmal verwendet und die Temperaturen möglichst niedrig gehalten wurden. Die vom Zinn befreite Lösung wurde dann zur Trockne gebracht und das erhaltene krystallinische salzsaure Salz durch bichromsaures Kali und Schwefelsäure oxydirt und zwar wurden auf je 1 Th. des Salzes 2 Th. $K_2Cr_2O_7$ und 3 Th. H_2SO_4 angewendet. Bei jeder Operation wurden höchstens 3 Gr. der Amidoverbindung mit dem Oxydationsgemisch beide in viel Wasser gelöst der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein gelber krystallinischer in Wasser schwer löslicher Körper über, der nach dem Waschen und Trocknen den Schmelzpunkt 120°—140° zeigte und bei einer qualitativen Prüfung sich stark chlorhaltig erwies. Die Ausbeute an diesem Produkt war eine befriedigende, aus 50 Gr. Amidoverbindung waren 23 Gr. Oxydationsprodukt erhalten worden. Dieses war jedoch, wie sich sehr bald herausstellte, durchaus kein einheitlicher Körper. Es wurde daher einem systematischem Umkrystallisiren unterworfen, wobei es schliesslich gelang, es in einen schwer löslichen, bei 172° schmelzenden und einen leicht löslichen, bei 122° schmelzenden Körper zu scheiden.

Der erstere war chlorfrei und war bald als Oxythymochinon erkannt. Der niedrig schmelzende leicht lösliche Körper war chlorhaltig. Bei der Analyse lieferte er aber Zahlen (C: 58.5 H: 6.4 Cl: 13.2), aus der sich keine Formel berechnen liess. Es wurde daher versucht, denselben durch weitere Krystallisation aus Alkohol oder anderen

Lösungsmitteln zu reinigen, es änderte sich dadurch aber weder der Schmelzpunkt noch die Zusammensetzung des Körpers in irgend erheblicher Weise. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir, dass bei der Sublimation neben dem Chinongeruch ein Säuregeruch auftrat, was uns dazu führte, den Körper in Uhrschalen, über die Bechergläser gestülpt waren, auf dem Wasserbad einige Tage zu erwärmen. Dabei sublimirt allerdings auch etwas von dem chlorhaltigen Körper, doch daneben wie es scheint eine chlorfreie höher schmelzende Substanz, denn das Sublimationsprodukt zeigte den Schmelzpunkt 135—140° und einen Chlorgehalt von nur 10.2 pCt. Der Rückstand dagegen hatte den Schmelzpunkt 120—122°. Die Sublimation wurde solange fortgesetzt, bis Sublimat und Rückstand den gleichen Schmelzpunkt 120—122° zeigten. Der Rückstand wurde nun aus Alkohol krystallisirt und der Analyse unterworfen, wobei die folgenden Zahlen erhalten wurden:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{11}ClO_2$.
C	56.9	55.94
H	5.5	5.13
Cl	15.4	16.55.

Da die Analyse noch immer keine ganz genau stimmende Resultate ergab, so wurde die Verbindung von Neuem einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, doch wurden dadurch keine wesentlich besseren Zahlen erzielt. Der Schmelzpunkt war derselbe geblieben und die Analyse ergab nun:

C	56.84		55.94
H	5.67	statt	5.13
Cl	15.8		16.55.

Unser Material war jetzt bis auf einige Gr. verbraucht, wir haben desshalb die Versuche weiterer Reinigung aufgegeben, da an der Natur der Substanz kein Zweifel bleiben konnte, die wir immerhin nahezu rein unter Händen hatten.

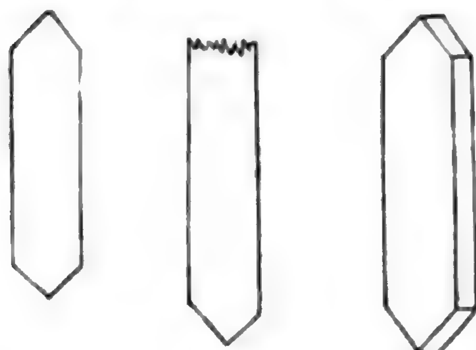
Das Chloroxythymochinon $C_6 CH_3 C_3 H_7 O_2 OH . Cl$, wie der Körper genannt werden muss, krystallisirt in citronengelben Prismen, die in Alkohol und in Toluol ungemein löslich sind, sehr leicht sublimiren und bei 122° schmelzen. In Kali und kohlensaurem Kali ist die Verbindung mit schön violetter Farbe löslich und wird durch Salzsäure unverändert ausgefällt. Wird aber die kalische Lösung gekocht, so verändert sich alsbald die violette Lösung in eine braunrothe von viel geringerem Färbevermögen und wenn nun durch Salzsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird, so bemerkt man schon an der bedeutend verminderten Löslichkeit, dass ein neuer Körper vorliegt. Auch das Aussehen der Verbindung ist ein ganz anderes geworden. In nicht ganz reinem Zustand stellt dieselbe rothbraune Blättchen mit schönem Goldglanze dar,

nach mehrfacher Krystallisation hat man jedoch kirschrothe glänzende Nadeln, die bei 220° unzersetzt schmelzen.

Die Analyse des Körpers ergab:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$.
C	60.98	61.22
H	6.39	6.12.

Die Verbindung ist daher Bioxythymochinon oder Thymozarin [1]). Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen Prismen, welche etwa die gezeichneten Formen besitzen, es sublimirt unzersetzt in eben solchen Krystallen, es hat eine schöne hellrothe Farbe, es schmilzt bei 220°, ist in heissem Alkohol nicht leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Es löst sich dagegen leicht in Ammoniak und Kali mit violetter Farbe. Verdünnte ammoniakalische Lösungen desselben werden nicht durch $BaCl_2$, die alkalischen nicht durch Alaunlösung gefällt. Charakteristische Absorptionsstreifen habe ich für diese Lösungen nicht beobachten können.



Lange bevor wir das Bioxythymochinon aus Chloroxythymochinon dargestellt hatten, hatten wir es schon auf anderen Wegen erhalten. Zunächst, wie oben erwähnt, in unreinen Zustand bei der Oxydation des Reductionsprodukts von Dinitrothymoläther, dann aber, als wir versuchten, nach den Angaben von Carstanjen aus Oxythymochinon und Jodäthyl Aethoxythymochinon zu gewinnen. Wir konnten den gesuchten Körper so nicht erhalten und als wir noch Kali gleichzeitig einwirken liessen, erhielten wir neben unverändertem Oxythymochinon einen bei etwa 210° schmelzenden, in braunen glänzenden Prismen krystallisirenden Körper, der offenbar unreines Bioxythymochinon war. Naturgemäss war das Jodäthyl bei dieser Umwandlung nicht betheiligt, und wir untersuchten nun die Einwirkung von Kali auf Oxythymochinon. Es zeigte sich nun, dass schon beim Kochen einer concentrirten Lösung von Oxythymochinon in Kali die schöne violette Farbe sehr bald verschwindet und einer braunrothen weicht. Man setzt das Kochen fort, bis die Farbenveränderung eine vollständige ist und fällt dann mit Salzsäure. Der gewonnene Niederschlag wurde mehrfach aus heissem Alkohol krystallisirt und dann analysirt:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$.
C	61.3	60.22
H	6.00	6.12.

[1]) Carstanjen erwähnt auch das Bioxythymochinon, das er aber wohl nur im unreinen Zustand und in kleiner Menge hatte (vergl. Journ. f. prakt. Chem. 3, 62).

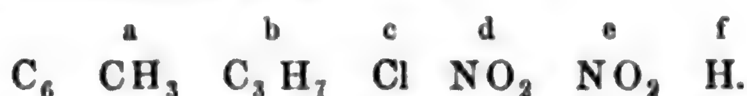
Es liegt also auch hier reines Bioxythymochinon vor und zwar in allen Eigenschaften identisch mit dem obigen. Schmelzpunkt, Krystallform, Farbe, Löslichkeit etc. stimmen genau mit dem oben angegebenen überein, so dass die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Produkte keinem Zweifel unterliegen kann.

Die hier mitgetheilten Thatsachen erlauben einen neuen und wie ich glaube nicht mehr angreifbaren Beweis für jenen Satz aufzustellen, wonach im Benzol 2 Paare symmetrisch gebundener Wasserstoffatome vorhanden sind.

Legen wir dem Thymol die Formel bei

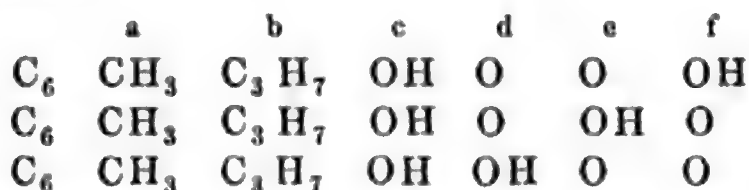
$$C_6 \quad \overset{a}{CH_3} \quad \overset{b}{C_3H_7} \quad \overset{c}{OH} \quad \overset{d}{H} \quad \overset{e}{H} \quad \overset{f}{H},$$

so wird Chlordinitrocymol zu schreiben sein



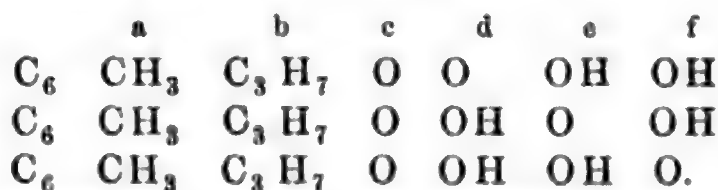
$$C_6 \quad \overset{a}{CH_3} \quad \overset{b}{C_3H_7} \quad \overset{c}{Cl} \quad \overset{d}{NO_2} \quad \overset{e}{NO_2} \quad \overset{f}{H}.$$

In welcher Weise die Oxydation des entsprechenden Diamidokörpers auch erfolgt, zweifellos wird in dem Chloroxythymochinon das Chlor bei c stehen; das daraus gewonnene Bioxythymochinon enthält daher bei c eine OH-Gruppe und seine Formel muss daher eine der 3 folgenden sein:



$$\begin{array}{lllllll} & a & b & c & d & e & f \\ C_6 & CH_3 & C_3H_7 & OH & O & O & OH \\ C_6 & CH_3 & C_3H_7 & OH & O & OH & O \\ C_6 & CH_3 & C_3H_7 & OH & OH & O & O \end{array}$$

Da nun andererseits Bioxythymochinon auch aus Thymochinon durch vorgängige Verwandlung in Oxythymochinon darstellbar ist, so wird, da das Thymochinon aus Thymol einen der Chinonsauerstoffe bei c enthalten muss, das so dargestellte Bioxythymochinon eine der 3 folgenden Formaln haben:



$$\begin{array}{lllllll} & a & b & c & d & e & f \\ C_6 & CH_3 & C_3H_7 & O & O & OH & OH \\ C_6 & CH_3 & C_3H_7 & O & OH & O & OH \\ C_6 & CH_3 & C_3H_7 & O & OH & OH & O. \end{array}$$

In welcher Weise man auch diese 6 Formeln combiniren mag, sie führen entweder zu dem directen Nachweis des oben angegebenen Satzes oder zu der Forderung, dass zwei Wasserstoffatome zu den 4 übrigen symmetrisch gestellt seien. Nun habe ich aber in meiner Theorie der aromat. Verbindungen S. 14 und folg. gezeigt, dass der letzteren Bedingung nur dann genügt werden kann, wenn eben der zu beweisende Satz erfüllt ist, d. h. also jener Satz ist eine nothwendige Folgerung aus den Thatsachen.

Nachdem ich hiermit einen neuen Beweis jenes für die Constitution des Benzols so überaus wichtigen Satzes erbracht habe, hat die Meinungsverschiedenheit zwischen Liebermann und mir über den Vorgang bei der Oxydation des Diamidothymols jedes allgemeinere Interesse verloren. Ich gehe desshalb hier nicht wieder darauf ein.

Ladenburg.

314. J. Habermann: Zur Wahrung der Priorität.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Die Mittheilung des Herrn A. P. N. Franchimont: „Glucose- und Levulosederivate" im vorletzten Hefte dieser Berichte veranlasst mich, um auch das Interesse der HH. Hönig und Rosenfeld zu wahren, zu der Anzeige, dass die Genannten mit den in ihrer der kaiserlichen Akademie in Wien am 14. December 1876 vorgelegten Mittheilung angekündigten Versuchen in meinem Laboratorium vor geraumer Zeit begonnen haben und dieselben hoffentlich zu einem baldigen Abschluss bringen werden.

Brünn, den 23. Juni 1877.

315. E. Schunck u. H. Roemer: Ueber Anthraflavon und über ein neues Bioxyantrachinon.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Das von Barth und Senhofer entdeckte Condensationsprodukt der Metaoxybenzoësäure, das Anthraflavon[1]) ist in den Jahren 1874 und 1876 von A. Rosenstiehl untersucht worden. (Siehe Compt. rend. LXXIX, pag. 768 und LXXXII, pag. 1392.) In der Abhandlung des neusten Datums behauptet jedoch Hr. Rosenstiehl z. Th. gerade das Gegentheil von dem, was er in der ersten bewiesen zu haben glaubte. Am Ende der ersten Abhandlung kommt Hr. Rosenstiehl zu dem Schluss, dass keiner der beiden Farbstoffe die sich nach seinen Angaben bei der Behandlung des Anthraflavons mit schmelzendem Alkali bilden, mit dem Isopurpurin identisch sei. Am Ende der letzten Abhandlung findet sich die Behauptung, dass das Anthraflavon ein Gemisch von Anthraflavinsäure resp. Anthraxanthinsäure und Isoanthraflavinsäure sei. In diesem Fall müsste aber das Schmelzprodukt mit Akali Isopurpurin oder was dasselbe ist, Anthrapurpurin enthalten, denn wir haben gezeigt, dass Isoanthraflavinsäure durch Einwirkung von Alkali dieses Purpurin liefert[2]), eine Thatsache, welche Hr.

---

[1]) Liebig's Annal. 170, 100.
[2]) Diese Berichte IX, 679.

Rosenstiehl weder bestritten noch als unrichtig bewiesen hat. Als Mittelglied zwischen diesen beiden sich direct widersprechenden Angaben findet sich am Anfang der zweiten Abhandlung allerdings die Bemerkung, dass sich der eine Farbstoff aus Anthraflavon dem Isopurpurin nähere. Da nun Hr. Rosenstiehl die erwähnten Angaben der ersten Abhandlung in der zweiten nicht wiederruft, so sind wir ganz im Unklaren darüber gelassen ob sich Isoanthraflavinsäure bei der Condensation der Metaoxybenzoësäure bildet oder ob sie sich nicht bildet. Ob dabei Anthraflavinsäure entsteht, wird ebenfalls verdunkelt, indem Hr. Rosenstiehl diese Substanz ohne Weiters mit der Anthraxanthinsäure für identisch erklärt; die Entdecker derselben die HH. E. Ullrich und J. von Perger legen in ihrer Notiz [1]), in welcher sie die Verschiedenheit zeigten, besonderes Gewicht darauf, dass die Anthraxanthinsäure bisher auf keine Art durch Schmelzen mit Aetznatron verwandelt werden konnte, eine bisher ebenfalls nicht modificirte Behauptung. Nun, aus der Anthraflavinsäure macht man jetzt durch denselben Process das Flavopurpurin fabrikmässig.

Die Bildung oder Nichtbildung der Anthra- und Isoanthraflavinsäure aus der Metaoxybenzoësäure ist aber für uns besonders interessant, weil sie uns den Schlüssel für die Constitution der beiden Körper giebt. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir eine Untersuchung des Anthraflavons begonnen, deren erste Resultate wir heut nur mit wenigen Worten geben wollen.

Das Anthraflavon, wie es Barth und Senhofer und ebenso Rosenstiehl darstellten, besteht aus zwei Körpern, welche man durch Barytwasser oder besser durch Benzol trennen kann. Der eine unlöslich in Benzol, ist Anthraflavinsäure, der andere, löslich darin, ist ein neues Bioxyanthrachinon, welches wir in Ermangelung eines besseren Namens Metabenzbioxyanthrachinon nennen wollen.

Ausser diesen beiden bildet sich noch ein dritter Körper in kleiner Menge, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll purpurrother Farbe löst. Von Isoanthraflavinsäure bildet sich keine Spur.

Der in Benzol unlösliche Körper wurde an allen seinen Reactionen als Anthraflavinsäure erkannt. Er lieferte beim Schmelzen mit Kali, Flavopurpurin. Eine Verbrennung zeigte die Reinheit:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_8O_4$.
C	70.18 pCt.	70.00 pCt.
H	3.75 -	3.33 -

Der in Benzol lösliche Bestandtheil des Anthraflavons, das Metabenzbioxyantrachinon, unterscheidet sich hauptsächlich in folgenden Punkten von der Anthra- und Isoanthraflavinsäure.

[1]) Diese Berichte IX, 576.

Schmelzpunkt 291°—293°. Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure schmelzen noch nicht bei 330°.

Löslich in Kalilauge mit rein gelber Farbe.

Leicht löslich in Eisessig.

Krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in wasserfreien Nadeln. Isoanthraflavinsäure in wasserhaltigen Nadeln. Kalksalz fast unlöslich. Das der Isoanthraflavinsäure ist leicht löslich.

Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

	Gefunden.		Berechnet für $C_{14}H_8O_4$.
C	69.78 pCt.	69.71 pCt.	70.00 pCt.
H	3.48 -	3.59 -	3.33 -

Das Metabenzbioxyanthrachinon liefert bei Einwirkung von Kali einen Farbstoff; ob derselbe Isopurpurin ist, darüber werden wir bei Vervollständigung der heutigen nur vorläufigen Notiz berichten.

Manchester, 22. Juni 1877.

---

316. Jul. Philipp: Einwirkung der Metallsalze auf Ultramarin.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Nach Beendigung ausgedehnterer Untersuchungen über das Verhältniss des grünen zum blauen Ultramarin[1]) habe ich die Einwirkung der Metallsalz-Lösungen auf Ultramarin, über welche bisher nur verhältnissmässig wenige, zum Theil sich widersprechende Angaben vorhanden waren, zum Gegenstande des Studiums gewählt. Die Mittheilung des Hrn. Heumann (diese Ber. S. 991) über Silber-Ultramarin veranlasst mich schon jetzt, einige der von mir erhaltenen Resultate, obgleich dieselben noch nicht zum Abschluss reif erscheinen, mitzutheilen.

Vielfache Vorversuche liessen erkennen, dass die verschiedenartigen Veränderungen, welche das Ultramarin bei der Behandlung mit Metallsalzen (von denen ich vorzugsweise die Zink-, Kupfer- und Silber-Verbindungen ins Auge gefasst hatte) erleidet, sich zur Beantwortung folgender Fragen würden verwerthen lassen:

1) Giebt es Ultramarine, welche an Stelle von Natrium andere Metalle enthalten, wie dies zuerst Unger behauptet hat? 2) Ist das käufliche Ultramarin ein chemisches Individuum oder ein Gemenge von reiner Verbindung mit anderen Silicaten, event. wie gross ist die

[1]) Es sei mir gestattet, an dieser Stelle einen Druckfehler, welcher sich in meine erste Publikation über Ultramarin (diese Berichte IX, 1109) eingeschlichen hat, noch einmal zu berichtigen, da derselbe, wesentlich sinnentstellend, fast in alle mir bisher zu Gesicht gelangten Referate über jene Arbeit mit übergegangen ist. Es muss daselbst S. 1113 Zeile 6 von unten heissen: Schwefelnatrium, nicht: Schwefelsäure.

Menge der letzteren? 3) Ist der Schwefel an Na, Al oder Si gebunden, event. lässt sich durch chemische Umsetzungen, die durch Stein aus physikalischen Gründen aufgestellte Hypothese, dass das Ultramarin wesentlich ein Gemenge von Schwefelaluminium mit beigemengten weissen Silicaten sei, beweisen oder widerlegen? Zur Beantwortung der ersten beiden Fragen liefern meine bisherigen Versuche bereits genügendes Material.

In einer früheren Publikation [1]) habe ich die qualitativen Reactionen, welche bei der Einwirkung einiger Metallsalz-Lösungen auf Ultramarin stattfinden, beschrieben. Das Studium der quantitativen Vorgänge zeigte alsbald ins Auge fallende Unterschiede in dem Verhalten insbesondere des Silbernitrats und Zinksulfats gegen Ultramarin. Bei der Einwirkung des Silbernitrats wird fast die ganze Menge des Natriums, sowie eine kleine Menge Aluminiums durch Silber ersetzt; es findet nur eine geringe, vielleicht durch die hygroskopische Eigenschaft des Produkts oder eine unwesentliche Neben-Reaction bedingte Wasser-Aufnahme statt; aus der gebildeten schmutzig gelbgrünen Masse wird endlich durch Ammoniak kein Silberoxyd, durch Kali in der Kälte nur eine geringe Menge Thonerde ausgezogen. Anders verhält sich das Zinksulfat gegen Ultramarin. Nach den hierüber in der oben citirten Abhandlung gemachten Mittheilungen, welche ich späterhin durch mehrfach angestellte Versuche bestätigt fand, wird, während das Ultramarin die Farbe kaum verändert, nur etwa die Hälfte des Natriums durch Zink ersetzt; das Produkt enthält bedeutende Mengen Wasser, und es werden aus demselben durch Kali sehr viel Zinkhydroxyd (unter Umständen fast die ganze Menge), ferner ziemlich viel Kieselsäure und etwas Thonerde ausgezogen. Der Kupfervitriol scheint in seinem Verhalten in der Mitte zwischen dem Zinksulfat und Silbernitrat zu stehen; es wird mehr Natrium als durch Zinkvitriol ausgezogen; jedoch scheint nicht die ganze Menge des vorhandenen Natriums durch Kupfer ersetzt zu werden. Meine desfallsigen Versuche sind jedoch noch zu unvollständig, um bestimmtere Mittheilungen gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Die Erklärung für das divergirende Verhalten des Zink- und Silbersalzes war unschwer zu finden. Bereits früher [2]) habe ich darauf hingewiesen, dass der fast vollständige Ersatz des Natriums durch Silber, das Verhalten des

---

[1]) Liebig's Annalen Bd. 184. S. 155 ff.

[2]) a. a. O. Seite 160. Ich bemerke übrigens, dass alle diese Versuche mit dem Ultramarin von Marienberg ausgeführt worden sind. Es ist diese Bemerkung nothwendig, weil die Ultramarine aus verschiedenen Fabriken gegen Reagentien verschiedene Widerstandsfähigkeit zeigen; während einige derselben durch Kochen mit Silbernitratlösung fast gar nicht oder nur nach längerer Einwirkung angegriffen werden, wird das überhaupt sehr reactionsfähige Marienberger Ultramarin beim Sieden verhältnissmässig leicht zersetzt; es sind hierauf zum grossen Theil die abweichenden Angaben verschiedener Autoren zurückzuführen.

Produkts gegen Säuren und verschiedene andere Reagentien die von Unger zuerst aufgestellte Ansicht, dass wir es hier mit einem Silber-Ultramarin zu thun haben, bestätigen. Weiteren Aufschluss über die Natur dieses Silber-Ultramarins verschaffte jedoch das Studium des bei der Einwirkung des Zinkvitriols entstehenden Produktes. Zahlreiche Analysen zeigten, dass die Einwirkung letzteren Salzes stets nur bis zu einer bestimmten, bei verschiedenen Versuchen nur wenig differirenden Grenze stattfindet. Namentlich bei Anwendung concentrirterer Zinklösungen und lange fortgesetztem Kochen werden zwar etwas grössere Mengen Zink aufgenommen, doch ist der Unterschied so gering, dass die Richtigkeit des erwähnten Satzes ausser Zweifel steht. Erhitzt man blaues Ultramarin im zugeschmolzenen Rohr mit Zinksulfat-Lösung auf 160—170^0, so wird es vollständig weiss und zersetzt; es war daher noch zu untersuchen, ob nicht durch sehr lange fortgesetzte Einwirkung der siedenden Lösung eine ähnliche weitgehende Zersetzung stattfindet. Dieselbe Menge Ultramarin wurde deshalb wiederholt, jedesmal während mehrerer Stunden, mit Zinksulfat-Lösung gekocht und das nach jedesmaligem Kochen entstandene Produkt analysirt. Es zeigte sich allerdings, dass selbst nach zweimaliger Wiederholung der Operation stets noch eine kleine Menge Natrium (circa 1—1.5 pCt.) ausgezogen wurde, während die Farbe des Produkts schliesslich etwas heller wurde, so dass eine vollständig scharfe Grenze für die Einwirkung des Zinksulfats nicht zu erreichen ist. Nichtsdestoweniger lassen diese Versuche keinen Zweifel darüber, dass der erste mit Leichtigkeit vor sich gehende Angriff, bei welchem sofort bedeutende Mengen von Natrium austreten und die Farbe des Produkts sich nicht ändert, wesentlich anderer Natur sein muss, als die späteren, bei welchen nur geringe Mengen von Natrium austreten und die Farbe etwas modificirt wird.

Sieht man zunächst von der zweiten secundären Einwirkung des Zinksulfats ab, so rechtfertigen die beobachteten Thatsachen (Ersatz einer begrenzten Menge Natriums durch Zink, unveränderte Farbe des Produkts und Verhalten desselben gegen Kali) den Schluss, dass bei der Einwirkung der Zinksulfat-Lösung auf Ultramarin wesentlich nur die dem Ultramarin beigemengten Silicate (der Hauptsache nach wohl Natrium-Silicat) zersetzt werden, während das Ultramarin als solches dem Angriffe widersteht. Die erwähnte secundäre Einwirkung des Zinksulfats dürfte darauf zurückzuführen sein, dass namentlich bei Anwendung concentrirter Lösungen (wahrscheinlich in Folge der erhöhten Temperatur) in der That auch eine kleine Menge Ultramarins zersetzt wird. Es wird dies dadurch bestätigt, dass in derartigen Produkten eine entsprechende Menge Zink nicht durch Kali ausziehbar, wahrscheinlich in Form von Schwefelzink vorhanden ist.

Das grüne Ultramarin verhält sich wie blaues; das Produkt ist blau in Folge der Einwirkung des Zinksulfalts auf das dem grünen Ultramarin anhaftende Schwefelnatrium. Es ist jedoch weniger widerstandsfähig, als das blaue Ultramarin; die Farbe wird nach längerer Einwirkung heller und es wird eine etwas grössere Menge Natrium durch Zink ersetzt.

Es glückt nicht, aus dem zinkhaltigen Ultramarine durch Behandlung mit Kalilösung, welche die begleitenden Bestandtheile: Kieselsäure, Zinkhydroxyd und Thonerde auflöst, ein, wenn auch nur annähernd, reines Ultramarin zu erzielen; es wird bei diesen Versuchen stets eine dem aufgelösten Zinkhydroxyd entsprechende Menge Kali wieder aufgenommen. Die Annahme liegt nahe, dass das Zink in Form von Zinksilicat vorhanden war und dieses durch Behandlung mit Kali in Kaliumsilicat übergeht. Bekanntlich war es bisher nicht möglich, ein kaliumhaltiges Ultramarin darzustellen; die Angabe Unger's, dass aus dem Silber-Ultramarin durch Einwirkung von Kalisalzen ein Kalium-Ultramarin erhalten werde, habe ich nicht bestätigen können. Der früher vorherrschenden Auffassung gemäss, dass das Ultramarin ein, nur nicht vollständig reines, chemisches Individuum sei, würde das durch Behandlung mit Kalilösung aus dem zinkhaltigen Ultramarin entstehende Produkt ein „Kalium-Natrium-Ultramarin" (mit geringem, jedoch nur accessorischen Zinkgehalt) sein, ein Ultramarin, in dem die Hälfte des Natriums durch Kalium ersetzt ist. Nach der im Vorhergehenden entwickelten Ansicht und mit Rücksicht auf die Entstehungsweise muss jedoch angenommen werden, dass das Kalium nicht in die Constitution des eigentlichen Ultramarins, sondern nur in die beigemengten Silicate eingetreten ist.

Während somit der Versuch, aus dem zinkhaltigen Ultramarin durch Behandlung mit Kali die beigemengten Silicate zu entfernen, keine günstigen Aussichten des Gelingens verspricht, besitzt das zinkhaltige Ultramarin doch andere Eigenschaften, welche es einer weiteren Untersuchung zugänglich machen. Dadurch, dass die Silicate, gleichsam die schützende Hülle des Utramarins, zersetzt worden sind, ist dasselbe dem Angriffe von Reagentien viel leichter ausgesetzt. So wirkt u. a. salpetersaures Silber auf dasselbe schon in der Kälte unter Schwarzfärbung ein, so dass sowohl Zink, wie ein grosser Theil des noch vorhandenen Natriums durch Silber ersetzt werden; durch längeres Kochen mit Kali wird ziemlich viel Schwefel und Aluminium (nebst Kieselsäure), wobei die Farbe merklich heller wird, ausgezogen, während doch das ursprüngliche Ultramarin durch Kali bekanntlich gar nicht oder nur in unbedeutendem Maasse angegriffen wird. Das Studium derartiger Umsetzungen, welches besonders die Frage zu lösen geeignet erscheint, ob der Schwefel im Ultramarin als an Aluminium,

Silicium oder Natrium gebunden zu betrachten ist, wird mich in der nächsten Zeit beschäftigen.

Das Verhalten des Zinksulfats gegen Ultramarin giebt nun auch weiteren Aufschluss über die Natur des bei der Einwirkung von Silbernitrat entstehenden gelbgrünen Produkts. Während durch Zinksulfat nur die dem Ultramarin beigemengten Silicate angegriffen werden, das Ultramarin selbst unzersetzt bleibt, wirkt das Silbernitrat auf sämmtliche Gemengtheile des Ultramarins ein, und das Produkt ist aufzufassen als ein Gemenge von Silberultramarin und einem oder mehreren silberhaltigen Silicaten. Die Anwesenheit der letzteren wird insbesondere durch das Verhalten zu Chlornatrium- und Schwefelnatrium-Lösung bestätigt; erstere erzeugt Chlorsilber, welches sich durch Ammoniak ausziehen lässt, letztere schwärzt das Produkt unter Bildung von Schwefelsilber. Durch besondere Versuche habe ich mich ferner überzeugt, dass u. a. gepulvertes Wasserglas durch Erhitzen mit Lösungen von Zink-, Kupfer- und Silber-Salzen leicht zersetzt wird. Es lag ursprünglich selbstverständlich in meiner Absicht, auch das Gemenge von Silber-Ultramarin und Silber-Silicaten weiter, als dies bisher geschehen, zu untersuchen. Da mich jedoch in der nächsten Zeit noch das Verhalten des Ultramarins gegen andere Metallsalze, namentlich in der oben angedeuteten Richtung hin, genügend beschäftigen wird, da ferner Hr. Heumann die Untersuchung des Silber-Ultramarins, schon vor längerer Zeit begonnen, wieder aufgenommen hat, werde ich vorläufig nur noch das Verhalten desselben gegen Chlornatrium-Lösung, weil dasselbe geeignet ist, meine Auffassung über die Natur der zink- und silberhaltigen Produkte endgültig zu beweisen, in den Kreis meiner Untersuchung ziehen.

Während ich mir vorbehalte, das übrige zahlreiche analytische, insbesondere die Einwirkung des Zinkvitriols betreffende Beweismaterial in einer ausführlicheren Publikation zusammenzufassen, beschränke ich mich für jetzt auf die Mittheilung der Analysen des silberhaltigen Ultramarins.

Die Gewichtszunahme des bei 130° getrockneten Ultramarins nach der Behandlung mit salpetersaurem Silber betrug 51.61 pCt.; in Lösung gingen 0.86 pCt. Al und 13.56 pCt. Na (incl. K auf Na berechnet).

Die Analyse der von verschiedenen Darstellungen (bei denen jedesmal blaues Ultramarin mehrere Stunden lang mit einer mässig concentrirten Silberlösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht wurde) herrührenden, im Exsiccator getrockneten Produkte ergab:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Si	10.76	—	—	—	—	11.69
Ag	43.69	44.08	—	—	—	43.82
Al	9.9	10.54	—	—	—	9.89
K	0.35	0.5	—	—	—	2.58 (K auf Na ber.)
Na	0.81	0.73	—	—	—	
H_2O durch Glühen bei Luftabschluss bestimmt	—	—	6.56	—	—	—
S (Gesammtmenge)	—	—	—	4.89	—	—
Sγ	—	—	—	—	0.52	—

No. 1—5 beziehen sich auf dieselbe Substanz, No. 6 auf ein früher dargestelltes Produkt. In No. 1 und 6 wurde die Substanz mit Salpetersäure (wobei die Kieselsäure noch Ag und Al zurückbehielt, welche besonders bestimmt wurden), in No. 2 mit Flusssäure und Schwefelsäure zur Trockniss verdampft. Sγ ist diejenige Menge S, welche in Form von H_2SO_4 nach Behandlung der Masse mit Salzsäure in Lösung übergeht. Es zeigen diese Zahlen in sofern eine Abweichung von denjenigen, welche Hr. Heumann publicirt hat, als der Silbergehalt niedriger, der Aluminiumgehalt dafür etwas höher gefunden worden ist.

Berlin, anorganisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

317. V. Merz u. W. Weith: Vorläufige Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Ein Trinitronaphtol, Naphtopikrinsäure $C_{10}H_4(NO_2)_3 . OH$, ist bis jetzt unbekannt. Auf unseren Wunsch hat Hr. Ekstrand die Darstellung eines solchen Körpers zunächst aus dem Martius'schen Gelb versucht und ist ihm dies nach einigen Versuchen geglückt.

Die Trinitrirung gelingt am besten, wenn man das Dinitronaphtol mit überschüssiger Salpetersäure (gewöhnliche concentrirte und rauchende Salpetersäure zu gleichen Gewichtstheilen) während mehrerer Stunden auf nur 30—40° erwärmt. Bei der Schwerlöslichkeit der Naphtopikrinsäure bietet ihre Reindarstellung bezw. Sonderung von noch unverändertem Dinitronaphtol keine Schwierigkeiten. Schmelzpunkt der reinen Säure 176°, Ausbeute bis jetzt nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ von der theoretischen Menge.

Das Trinitronaphtol und seine Salze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit und schöne Farbe ausgezeichnet. Sie tingiren ähnlich, doch brillanter wie das Martius'sche Gelb.

Ob ein Trinitroderivat auch des β-Naphtols bestehen kann, soll untersucht werden.

Hr. Weber hat das nähere Studium des Dioxynaphtalins aus α-Naphtalindisulfosäure (Ber. IX, 609) übernommen.

Auch grössere Mengen der Dioxyverbindung sind ohne viele Mühe zu erlangen. Das Verschmelzen der Disulfosäure mit Aetzkali wird am besten bei hoher Temperatur (Oelbadtemperatur 280—300°) und zwar in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen; derart erhält man eine rein weisse Masse und weiterhin die nahezu theoretische Ausbeute an Dioxynaphtalin.

Beim Nitriren und Halogeniren des Dioxynaphtalins scheinen stets isomere Substanzen zu entstehen, deren Trennung wesentliche Schwierigkeiten bietet.

Das Dibenzyl-, Dibenzoyl- und Dimethyldioxynaphtalin wurden nach bekannten Methoden erhalten und sind gut krystallisirende Substanzen.

Hr. Diehl hat die in diesen Ber. IX, 403 erwähnten Versuche über die Einwirkung des Chlors und Broms auf das Anthracen und seine Abkömmlinge weiter verfolgt.

Das höchste Chlorderivat des Anthracens, Anthrachinons und Alizarins, welches sich bei Anwendung von Perchlorantimon erhalten lässt, ist die Octo- bezw. Penta- und Tetrachlorverbindung. Durch eine weiter geführte Reaction werden die eben erwähnten Substanzen unter Bildung von Perchlorbenzol und Perchlormethan zersetzt; das Derivat des Anthrachinons liefert auch Kohlendioxyd, dasjenige des Alizarins zudem Perchloraethan.

Durch ein energisches Bromiren sind schliesslich ein Octobromanthracen, Pentabromanthrachinon und Tetrabromalizarin erhalten worden. Die ersten beiden Substanzen wurden von jodhaltigem Brom selbst bei sehr hoher Temperatur nicht weiter angegriffen, dagegen zerfällt das Tetrabromalizarin noch unter 200° unter Bildung von Pentabrombenzol, Kohlendioxyd und Perbrommethan.

Das Tribromanthrachinon liefert beim Verschmelzen mit Aetznatron ganz glatt Purpurin; auch Aetzkali lässt zunächst diesen Körper entstehen, weiterhin bildet sich — zumal bei stark überschüssigem Alkali und höherer Temperatur — leicht und ausgiebig ein Oxypurpurin. Sein Färbevermögen ist nur noch gering.

Hr. Zetter hat nun die höhren Halogenderivate des Phenanthrens untersucht.

Ein chlorreicheres Phenanthren wie die Octoverbindung war nicht darzustellen, da diese beim Erhitzen relativ leicht zu Perchlorbenzol und Perchlormethan zersetzt wird.

Die Bromirungsversuche liessen als Endprodukt Heptabromphenanthren erhalten.

Diphensäure, Carbazol und Benzidin liefern bei einer erschöpfenden Chlorirung nicht wie das Phenanthren Perchlorbenzol, sondern einzig und allein Perchlordiphenyl.

Versuche des Hrn. Ruoff ergeben, dass das Chlorhydrat des Rosanilins mit Chlorjod auch bei hoher Temperatur kein Perchlorbenzol liefert; ausser etwas Perchlormethan und Perchloraethan entstanden harzähnliche, dunkle und noch stark stickstoffhaltige Massen. Aehnlich verhielten sich auch das Violanilinchlorhydrat und Triphenylendiamin.

Chryseu wird durch Perchlorantimon beim Erhitzen unter Bildung von viel Perchlorbenzol sowie von perchlorirtem Methan und Aethan gespalten.

Perbromphenol, welches aus Phenol durch jodhaltiges Brom relativ leicht entsteht, geht beim Erhitzen mit fünffach Bromphosphor glatt über in Perbrombenzol.

Hr. Wahl findet, dass der Bromkohlenstoff $C_6 Br_8$, welcher bei der Bromirung des Hexans dem Perbrombenzol zuvorgeht (Ber. X, 402), schon bei 130—140° und zwar glatt entsteht. Bei nicht zu langem Erhitzen wurde neben dem Körper $C_6 Br_8$ noch eine andere leicht krystallisirende Substanz, $C_6 Br_8 H_4$, erhalten.

Diese Substanz tritt bei 120—125° als das Hauptprodukt auf, doch gemischt mit zwei anderen Körpern, deren Analyse die Formeln $C_6 Br_8 H_6$ und $C_6 Br_6 H_8$ annehmen lässt.

Hiernach wären bis jetzt folgende Bromabkömmlinge des Hexans (Hexyljodürs) erhalten worden:

$$C_6 Br_6 H_8 \quad C_6 Br_8 H_6 \quad C_6 Br_8 H_4 \quad C_6 Br_8 \quad C_6 Br_6.$$

Es ist überraschend, wie das Hexan im Vergleich zu anderen Paraffinen so leicht gebromt wird.

Die höher gebromten Paraffine verdienen weitere Beachtung und sollen einem einlässlichen Studium unterworfen werden, indem es vielleicht möglich sein wird, aus ihnen u. A. hochwerthige Alkohole so Erythrit und Mannit zu erzielen.

Wie die Versuche des Hrn. May ergeben, entsteht das Carbodiphenylimid leicht und ausgiebig beim Kochen von Quecksilberoxyd mit Sulfcarbanilid in absolutem Alkohol. Diente gewöhnlicher Weingeist, so bildet sich, wie schon Hofmann fand, der Hauptsache nach Diphenylharnstoff.

Phenylparatolylharnstoff geht um 180° durch überschüssiges Anilin und Paratoluidin nahezu vollständig in Diphenyl- bezw. Ditolylharnstoff über.

Hr. Hanimann hat weitere Reactionsverhältnisse des Dimethylanilins (Ber. X, 403) untersucht.

Erhitzt man die dimethylirte Base mit Perchlormethan auf 180°, oder mit Chloroform auf 230°, so entsteht ein Carbotetra-Dimethylanilin, $C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_4$, bezw. ein Formonyltridimethylanilin $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$.

Beide Körper sind ausgesprochene Basen, krystallisiren in weissen Blättchen, zeigen wenig verschiedene Löslichkeitsverhältnisse, schmelzen bei 81 und 83° und sind überhaupt kaum zu unterscheiden. Wird jedoch die Formonylsubstanz mit mässig verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so liefert sie reichlich Kohlenoxyd, die Carbobase c. p. Kohlendioxyd. Dieselben Zersetzungen veranlasste um etwa 220° auch concentrirte Salzsäure; weiterhin wurden Chlormethyl und das Chlorhydrat des Anilins erhalten.

Es muss auffallen, dass das an anderen Kohlenstoff gebundene typische Kohlenstoffatom der Formonyl- und Carbobase eine Reactionsfähigkeit und Reactionsart zeigt, als ob es nicht an Kohlenstoff, sondern etwa an Stickstoff gefesselt wäre.

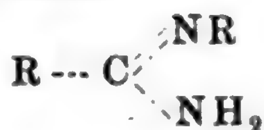
---

318. August Bernthsen: Ueber ein isomeres Benzenyldiphenylamidin.

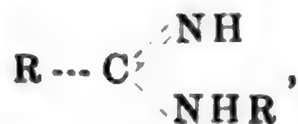
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 28. Juni.)

Da Amidine von der Formel



oder



welche also einen Phenyl- u. s. w. Rest in einem der Ammoniakreste enthalten, nach meinen früheren Untersuchungen [1]) leicht durch Einwirkung primärer Basen auf Nitrile erhalten werden können, so musste es von besonderem Interesse sein, auch die Einwirkung secundärer und tertiärer Basen auf Nitrile etwas näher zu verfolgen.

Aus Benzonitril und Diphenylamin konnte man die Bildung eines diphenylirten Benzenylamidins erwarten, welches mit dem bereits bekannten, von Gerhardt, Hofmann, Wallach und mir auf verschiedenen Wegen [2]) gewonnenen Benzenyldiphenylamidin,

---

[1]) Annalen der Chemie, Band 184, 321.

[2]) Vgl. Ann. Chim. Phys. [3], 53, 302; Zeitschr. f. Ch. 1866, 161; diese Ber. VIII, 313, 1567; Annal. d. Ch. 184, 352.

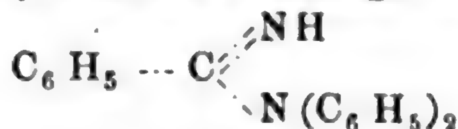
entweder identisch oder isomer sein musste. Letzteres schien aus dem Grunde wahrscheinlicher, weil nicht anzunehmen war, dass sich einer der beiden Phenylreste vom Stickstoff des Diphenylamins trennen würde. Der Versuch bestätigte diese Erwartung.

Durch mehrtägiges Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin[1]) auf 180—200° wird eine braune Harzmasse erhalten, welche sich in warmem Wasser zum grossen Theil löst, während noch Benzonitril und Diphenylamin ungelöst bleiben. Aus derselben lässt sich durch geeignete Behandlung eine Base gewinnen, welche sich vom gewöhnlichen Benzenyldiphenylamidin auf das Bestimmteste unterscheidet, wie folgende Zusammenstellung ergiebt:

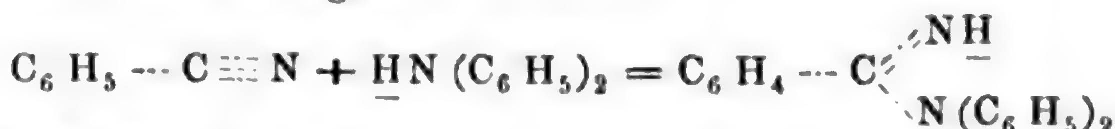
	Benzenyldiphenylamidin	neue Base
Löslichkeit in Alkohol und Benzol	mässig	sehr gross
Die Lösung in verdünntem Alkohol reagirt .	neutral	basisch
Schmelzpunkt	144°	111½—112°
Krystallform	Nadeln oder dünne Prismen	dicke, glänzende Tafeln od. Prismen
Das salzsaure Salz ist in Wasser	sehr wenig löslich	sehr leicht löslich

Die Analyse sowohl der freien Base wie ihres Platinsalzes zeigen, dass sie in der That die Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N_2$ besitzt, also mit dem bisher bekannten Benzenyldiphenylamidin isomer, und wie letzteres einsäurig ist. Da Wallach und M. Hoffmann[2]) für dieses die Constitution

die schon aus der Bildungsweise hervorgeht, noch besonders sicher gestellt haben, so wird die isomere Base, für die ich den Namen Benzenylisodiphenylamidin vorschlage, die Constitution



besitzen. Die Bildungsweise derselben:



steht hiermit in vollkommenster Uebereinstimmung; einen weiteren

[1]) Diphenylamin selbst scheint auch bei bedeutend höherer Temperatur nicht einzuwirken.

[2]) Annalen der Chemie, 184, 79.

Beweis erhält die gegebene Formel durch die in der vorigen Mittheilung besprochene Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die neue Base, bei welcher einerseits Benzothiamid und Benzodiphenylthiamid, andererseits Diphenylamin und und Ammoniak entstehen.

Dieses Benzenylisodiphenylamidin verdient besonders deswegen ein besonderes Interesse, weil die Isomerieverhältnisse bei den Amidinen der Kohlensäure noch keineswegs klar liegen[1]).

Wie schon bei früheren Amidinsynthesen von mir beobachtet wurde, ist die Natur der entstehenden Base von der angewandten Temperatur abhängig[2]). Aehnliches findet auch hier statt; arbeitet man bei höherer Temperatur als erforderlich ist, so erhält man aus dem Einwirkungsprodukt ein vom Benzenylisodiphenylamidin völlig verschiedene Base von neutraler Reaction und dem Schmelzpunkt 182—183°. Dieselbe krystallisirt in gelblichen, glänzenden, an der Luft undurchsichtig werdenden, flachen Prismen oder Tafeln von zuweilen 1 Ctm. Länge, welche oft Parallelverwachsungen zeigen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Benzol besonders in der Wärme leicht löslich; das salzsaure Salz scheint krystallisirbar zu sein. Die Analysen der freien Base führen zu einer Formel $C_{19}H_{13}N$, welche auch durch die Analyse des Platinsalzes sich ergiebt. Sie ist einbasisch. Versuche über die Art ihrer Bildung (ob z. B. durch Ammoniakabspaltung aus dem Benzenylisodiphenylamidin:

$$C_{19}H_{16}N_2 = C_{19}H_{13}N + NH_3)$$

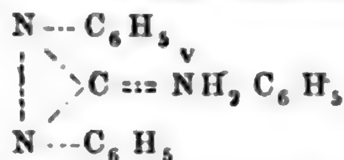
sind bereits im Gange. Ebenso wird die Einwirkung anderer secundärer und tertiärer Amine auf Nitrile und Thiamide untersucht werden.

Bonn, den 26. Juni 1877.

---

[1]) Während die drei von A. W. Hofmann beschriebenen Diphenylguanidine neuerdings als identisch erkannt worden sind, (diese Ber. VII, 937 und 947) sind bis jetzt vier Triphenylguanidine beschrieben worden, (Zeitschr. für Chemie 1869, 591; diese Ber. VIII, 294; Chem. Centralbl. 1858, S. 863), von denen drei nach Weith (d. Ber. X, 358) mit Sicherheit verschieden sind, von denen aber drei ihrer Bildung gemäss dieselbe Constitution

besitzen müssen. Die von Weith für eins derselben vorgeschlagene Formel



(diese Ber. IX, 819) entbehrt bisher wohl jeder Begründung.

[2]) Annalen der Chemie 184, 353, 362.

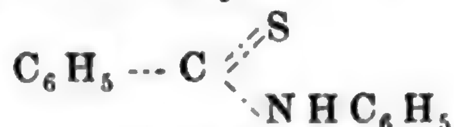
319. August Bernthsen: Zur Kenntniss der Thiamide einbasischer organischer Säuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)
(Eingegangen am 28. Juni.)

In einer vor etwa einem halben Jahre erschienenen Abhandlung: „Zur Kenntniss der Thiamide einbasischer organischer Säuren"[1]) habe ich versucht, über das chemische Verhalten und die Constitution derjenigen Körperklasse, die ich als „Thiamide" bezeichnet habe und deren bekannte Vertreter durch Addition von Schwefelwasserstoff an Nitrile entstehen, einiges Licht zu verbreiten. Die Ansicht, dass sie geschwefelte Amide seien und den Schwefel also in doppelter Bindung enthielten, gewann durch Auffindung ihrer grossen Analogie mit den Sulfoharnstoffen, den Thiamiden der zweibasischen Kohlensäure, sehr an Wahrscheinlichkeit.

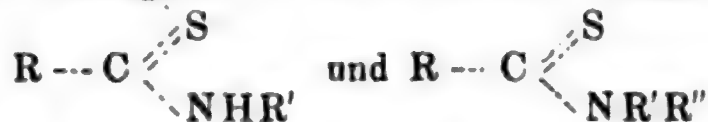
Thiamide, welche an Stelle des Wasserstoffs der Gruppe NH_2 organische Radikale enthalten, waren bis vor Kurzem unbekannt. Während ich durch noch nicht veröffentlichte Versuche über die Einwirkung von Bromaethyl und von Aldehyden auf z. B. Benzothiamid, sowie von fünffach Schwefelphosphor auf Benzanilid zu solchen zu gelangen suchte, stellte Herr Leo[2]) im hiesigen Laboratorium durch Behandlung des Wallach'schen Benzanilidchlorids.[3])

mit Schwefelwasserstoff einen Körper



dar, der als Benzothianilid zu bezeichnen ist. Hierdurch war eine allgemeine Methode zur Darstellung einfach substituirter Thiamide angedeutet, die Herr Leo selbstverständlich auch zur Darstellung und zum Studium der Umsetzungen anderer substituirter Thiamide zu verwerthen beabsichtigt.

Mittlerweile ist es auch mir gelungen, durch zwei ganz allgemeine Reactionen mit Leichtigkeit zu substituirten Thiamiden



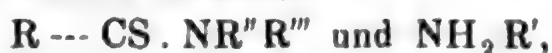
zu gelangen, bei welchen die Amidine einbasischer Säuren als Ausgangspunkte dienen.

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 184, S. 290.
[2]) O. Wallach, diese Ber. IX, 1216.
[3]) Derselbe, Annalen der Chemie 184, 81.

Da die Thiamide durch Behandlung mit den Chlorhydraten primärer Aminbasen leicht unter Schwefelwasserstoffaustritt in Amidine übergeführt werden können [1]), so lag der Gedanke nahe, ob man nicht aus letzteren durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff umgekehrt zu ersteren gelangen könne. Diese Reaction konnte verschieden verlaufen; aus

liessen sich unter Berücksichtigung der von O. Wallach [2]) und von mir [3]) für das Zerfallen der Amidine mit Wasser besprochenen Gesichtspunkte als Produkte entweder



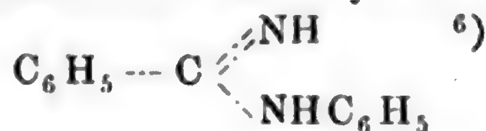
oder

erwarten.

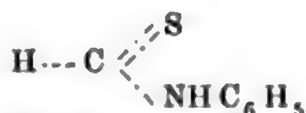
Für das α-Triphenylguanidin ist in der That schon seit 7 Jahren eine derartige Reaktion bekannt, indem Merz und Weith [4]) aus demselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 170⁰ Carbothianilid (Diphenylsulfoharnstoff) und Anilin gewonnen haben.

Meine Versuche haben die völlige Richtigkeit dieser voraussetzungen ergeben; ich theile dieselben, obgleich sie noch nicht vollkommen abgerundet sind, schon jetzt mit, da, wie aus dem letzten Heft dieser Berichte ersichtlich, A. W. Hofmann einen der unten beschriebenen Körper auf andere Weise erhalten hat [5]) und auch das Studium der Umsetzungen dieser Körpergruppe anzeigt, welche, wie es scheint, bequemer auf dem von Leo und dem von mir eingeschlagenen Weg gewonnen wird.

Wird über geschmolzenes Benzenylmonophenylamidin,



[1]) A. Bernthsen, Annalen d. Chemie 184, 321.
[2]) O. Wallach, Annalen d. Chemie 184, 126.
[3]) A. Bernthsen, Annalen d. Chemie 184, 368.
[4]) Merz u. Weith, diese Berichte III, 25.
[5]) Diese Berichte X, 1095. Hofmann erhielt aus Schwefelwasserstoff und Isocyanphenyl eine dem Benzothiamid isomere Substanz C_7H_7NS, die er als das Thianilid der Ameisensäure



betrachtet, welcher er jedoch nicht diese, sondern die Formel

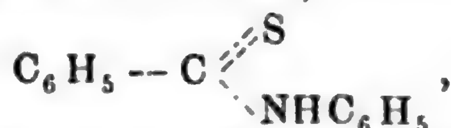
$$C_6H_5 --- NH \equiv C --- SH$$

giebt.

[6]) Oder

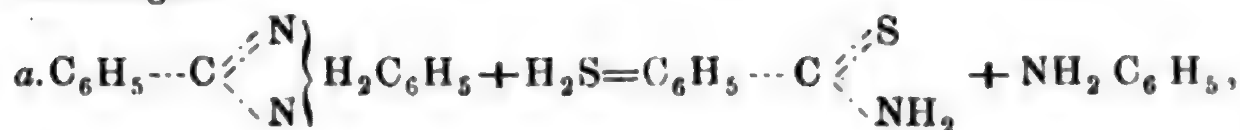
vgl. Annalen d. Chemie 184, 366 und meine folgende Anmerkung.

mehrere Stunden lang bei 130° Schwefelwasserstoff geleitet, so findet eine deutlich wahrnehmbare Einwirkung statt. Es entweicht Ammoniak und in sehr geringer Menge Anilin; der gelbrothe, syrupöse Rückstand, der nach einigem Stehen erstarrt, enthält ausser unangegriffener Base Anilin und zwei verschiedene schwefelhaltige Substanzen: das von Cahours beschriebene Benzothiamid, $C_6H_5 - CS.NH_2$, welches durch seine schwach gelbe Farbe, durch seine charakteristische Krystallform (weiche, verfilzte Nadeln), den anhaftenden schwachen Geruch und den Schmelzpunkt (115—116°) als solches erkannt wurde, und Benzothianilid,

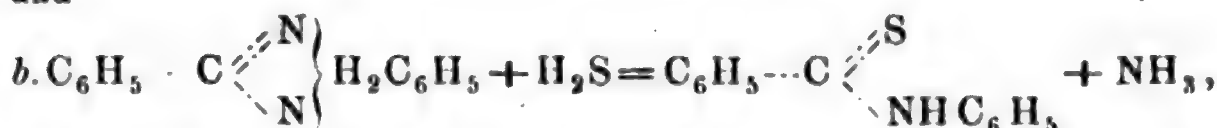


das durch Krystallform (klare, gelbe, anscheinend rhombische Täfelchen), Schmelzpunkt (95—97°) und Analyse mit dem von Herrn Leo erhaltenen Körper identificirt wurde.

Die Reaction verläuft also gleichzeitig nach zwei verschiedenen Richtungen:

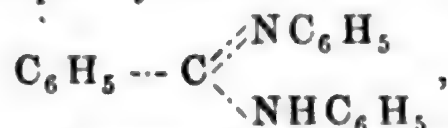


und

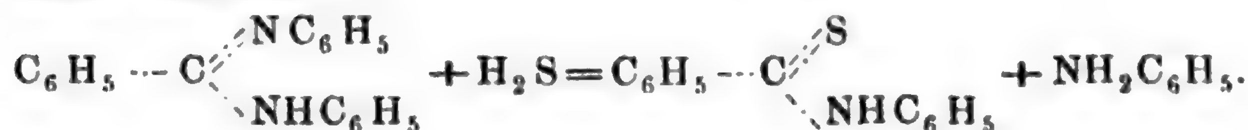


ein Umstand, der darauf schliessen lässt, dass vor der Umsetzung eine vorübergehende Anlagerung von Schwefelwasserstoff unter Sprengung der doppelten Bindung stattfindet, dass mithin die Reaction kein blosser doppelter Austausch ist.[1])

Leitet man Schwefelwasserstoff bei etwa 166° über das schon länger bekannte Benzenyldiphenylamidin



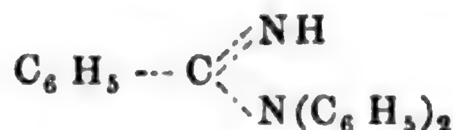
(Schmelzp. 144°), so tritt ebenfalls eine Einwirkung ein; es entweicht kein Ammoniak, sondern nur eine Spur Anilin, und das Einwirkungsprodukt besteht ausser unveränderter Base aus Anilin und einer beim Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, durchsichtigen Täfelchen anschiessenden Substanz, die sich hierdurch, sowie durch ihren Schmelzpunkt (95—97°) und durch die Analyse als Benzothianilid erweist. Man hat:



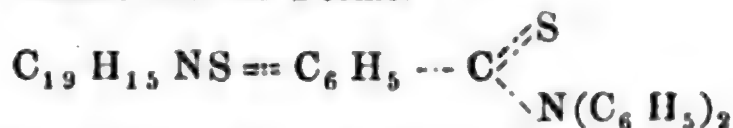
[1]) Ueber die Möglichkeit existenzfähiger Additionsprodukte von Schwefelwasserstoff an gewisse Amidine vgl. O. Wallach, Annalen d. Chemie 184, 127.

Dass die Reaction nur in diesem einen Sinn verläuft, erscheint nach dem Vorigen als selbstverständlich.

Meine nachfolgende Mittheilung enthält die Beschreibung einer neuen, mit dem bisher bekannten Benzenyldiphenylamidin isomeren Base vom Schmelzpunkt 111—112°. Dieses Benzenylisodiphenylamidin

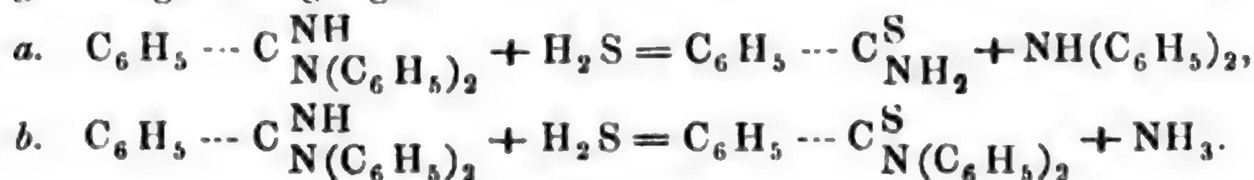


unterliegt bei analoger Behandlung wieder einer doppelten Umsetzung; es entweicht Ammoniak und zurück bleibt ein Gemenge von wenig unveränderter Base, Diphenylamin (Schmelzp. gef. 53°), Benzothiamid (Schmelzp. 115—116°) und einem anderen schwefelhaltigen Körper, der sich vom Benzothiamid durch seine Unlöslichkeit in Wasser und auch vom Benzothianilid schon durch seinen Schmelzpunkt (etwa 149°) als verschieden erweist. Die allerdings bisher nur annähernd stimmenden Analysen deuten auf die Formel

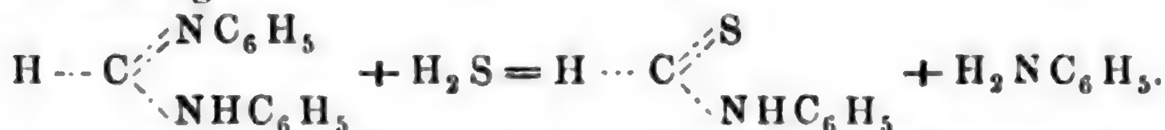


= Benzodiphenylthiamid. Diese bis jetzt noch nicht bekannte Substanz krystallisirt in kleinen, goldgelben, glänzenden, dicken Krystallen und ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol leichter, in Aether und Benzol leicht löslich.

Die Bildung dieser Verbindungen wird durch folgende Umsetzungsgleichungen klargelegt:



In entsprechender Weise entsteht aus Methenyldiphenylamidin bei 140—150° unter Austritt von Anilin das Formothianilid, nach der Gleichung:



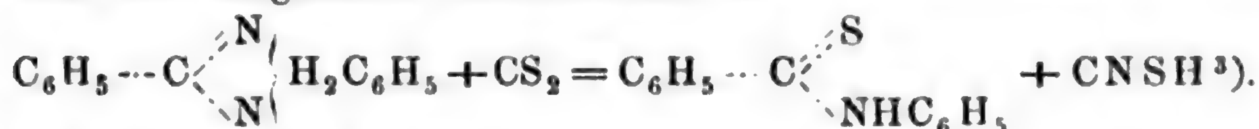
Der oben erwähnte, von A. W. Hofmann aus Schwefelwasserstoff und Isocyanphenyl gewonnene Körper ist mit diesem Thiamid identisch; die Löslichkeitsverhältnisse, die Krystallform — dünne, glänzende, farblose Blättchen — die höchst intensive Bitterkeit der geringsten Spuren stimmen bei beiden überein. Schon beim Trocknen bei etwa 60—70° bemerkt man am Geruch nach Schwefelwasserstoff und Isonitril den Eintritt einer langsamen Zersetzung; das so erhaltene Produkt zeigte einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (132—134°).

Die Ausbeute scheint eine fast quantitative zu sein.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch andere Amidine in ähnlicher Weise reagiren; besonderes Interesse wird sowohl bei meiner wie bei der Hofmann'schen Methode die Anwendung von Merkaptanen statt Schwefelwasserstoff erregen.

Die dargelegten Thatsachen finden durch eine andere, wahrscheinlich ebenfalls allgemeine Reaction eine hübsche Abrundung. Es ist schon längere Zeit bekannt, dass Diphenylguanidin mit Schwefelwasserstoff sich umsetzt zu Carbothianilid und Schwefelcyanwasserstoff [1]), und dass auch bei trisubstituirten Guanidinen die Reaction analog (unter Bildung von disubstituirten Carbothiamiden und von Senfölen) verläuft [2]). Analoges konnte bei den Amidinen einbasischer Säure erwartet werden.

Schwefelkohlenstoff wirkt schon bei 100—120° auf Benzenylmonophenylamidin glatt ein; es entstehen als Reactionsprodukte das rhodawasserstoffsaure Salz dieser Base und wiederum das von Hrn. Leo dargestellte Benzothianilid:



$$C_6H_5 - C \begin{cases} N \\ N \end{cases} H_2C_6H_5 + CS_2 = C_6H_5 - C \begin{cases} S \\ NHC_6H_5 \end{cases} + CNSH \text{ [3])}.$$

(Schmelzpunkt 95—97°).

Die völlige Analogie der Thiamide einbasischer Säuren mit den Carbothiamiden (Sulfoharnstoffen) findet durch diese Versuche eine neue Bestätigung.

Bonn, den 26. Juni 1877.

---

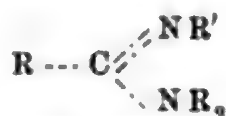
[1]) Hofmann, diese Ber. II, 460.

[2]) Hobrecker, diese Ber. II, 689; Merz und Weith, ebendas. III, 25.

[3]) Die Einwirkung von Schwefelswasserstoff auf Diphenylguanidin betrachten Hofmann (diese Ber. II, 460), und Weith und Schröder (diese Ber. VII, 937) als einfachen Austausch der Gruppe (NH) gegen S. Wenn man auch dieser Anschauung nicht beitritt, sondern eine vorhergehende Addition von Schwefelwasserstoff annimmt (was ja nachObigem wahrscheinlich ist), so kann man doch diese Reaction, wie a. a. O. besprochen werden soll, zu Schlüssen bezüglich der Constitution der angewandten Amidine verwenden. Dieser Umstand fordert für die von mir früher dargestellten Amidine mit einem Phenyl- oder Tolylrest die Formel:

$$R - C \begin{cases} NH \\ NHR' \end{cases},$$

während ich früher die Formel



$$R - C \begin{cases} NR' \\ NR_2 \end{cases}$$

wegen der Bildung dieser Körper durch anscheinend doppelten Austausch des S der Thiamide gegen $(NR')^{II}$ bevorzugt hatte.

---

320. C. Böttinger: Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Darmstadt.)

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 28. Juni.)

III. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure.

Im Nachfolgenden erlaube ich mir der Gesellschaft meine Studien über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure vorzulegen.

Durch die concentrirte wässerige Lösung von 8 Gr. syrupöser Glyoxylsäure wurde während drei Stunden ein rascher Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich stark gelb. Sie wurde mit Wasser verdünnt und diese Lösung zum Verjagen des absorbirten Gases auf dem Wasserbade zum Syrup abgedampft. Der letztere reagirt stark sauer und krystallisirt nicht. Die qualitative Prüfung zeigte die Gegenwart von Schwefel an.

Zur Abscheidung des schwefelhaltigen Körpers wurde der Syrup mit Wasser verdünnt und die Lösung mit reinem Barytwasser abgesättigt. Dadurch fällt ein weisses, krystallinisches Salz, welches keinen Schwefel enthält. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz lieferte folgenden Werth:

0.3026 Gr. Substanz gaben 0.2487 Gr. $BaSO_4$ entspr. 48.32 pCt. Ba.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte neutrale Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Während dieser Operation wird die Reaction der Lösung stark sauer. Es scheidet sich ein graues, krystallinisches Salz aus. Dasselbe enthält nur Spuren Schwefel. Es wurde von der stark eingeengten, röthlich gefärbten, sauren Flüssigkeit abfiltrirt. Letztere wurde mit Barytwasser neutralisirt. In Folge davon schied die Lösung erhebliche Mengen eines weissen, schwefelfreien Salzes ab. Das davon getrennte Filtrat wurde mit Alkohol gefällt. Der nach dem Zerkneten sandartig zerfallende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol abgewaschen und bei 110° getrocknet. Das Salz bläht sich während des Trocknens auf und schmilzt. Nachdem es trocken war, wurde es mit wenig kaltem Wasser zerrieben, das Ungelöste abfiltrirt und die Lösung mit Alkohol gefällt. Das derart erhaltene Salz wurde bei 110° getrocknet und analysirt:

0.4645	Gr.	Subst.	lieferten	0.3538	Gr.	$BaSO_4$	entspr.	44.78	pCt.	Ba
0.5225	-	-	-	0.3964	-	-	-	44.61	-	-
0.2443	-	-	-	0.1880	-	-	-	45.25	-	-
0.2361	-	-	-	0.0430	-	-	-	2.50	-	S [1])
0.2324	-	-	-	0.0441	-	-	-	2.60	-	S
0.5030	-	-	-	0.2802	-	CO_2	-	15.19	-	C
		-	-	0.0978	-	H_2O	-	2.16	-	H

[1]) Nach Carius.

Wie die Analysen bestätigen, ist die verarbeitete Substanz nicht einheitlicher Natur und die Menge des beigemengten geschwefelten Körpers sehr gering.

Viel energischer wirkt der Schwefelwasserstoff auf die Glyoxylsäure ein, wenn das Gas z. B. zur Zersetzung des Silbersalzes verwendet wird, die Säure sich gewissermaassen im nascenten Zustande befindet. Die gebildeten Produkte, deren Reindarstellung indessen nicht zu überwindende Schwierigkeiten im Wege stehen, sind eigenthümlicher Natur. Doch halte ich dem ungeachtet eine etwas eingehendere Beschreibung für geboten.

Die kalte wässerige Lösung der Glyoxylsäure wurde andauernd mit frisch bereitetem Silberoxyd geschüttelt. Es lässt sich hierbei die Bildung eines weissen Salzes beobachten. Die aufgeschüttelte Masse wurde alsdann mittelst eines raschen Stromes Schwefelwasserstoff zersetzt.

Bei Anwendung von je 20 Gr. Silberoxyd leitetete ich das Gas 10 Stunden lang durch die Flüssigkeit.

Nach Ablauf dieser Frist wurde der Kolben verkorkt und zwei Tage ruhig stehen gelassen, hierauf die über dem Schwefelsilber stehende, fast farblose Flüssigkeit auf ein Filter gegossen, der Niederschlag andauernd mit kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf mit Wasser bis zur Entziehung aller Säure ausgekocht.

Das Filtrat wurde in einer geräumigen Schaale auf dem Wasserbade eingedampft. Während dieser Operation leitete ich ununterbrochen Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit [1]). Dieselbe färbt sich gelb und scheidet ein röthliches, halbflüssiges, schwefelhaltiges Oel aus. Die concentrirte erkaltete Lösung wurde von demselben abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt.

Der ölförmige Körper, der Aetherauszug und die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurden getrennt untersucht.

a) Der ölförmige Körper enthält viel gebundenen Schwefel. Nach längerem Verweilen an der Luft verwandelt er sich in ein braunes, theils sprödes, theils dehnbares Harz. Der Körper löst sich nicht in Wasser. Zerreibt man ihn mit Ammoniak [2]), so verwandelt er sich in eine grauliche Masse, während ein anderer Theil gelöst wird. Die grauliche Masse wurde zunächst mit Wasser abgewaschen, dann mit

[1]) Heintz, Ann. 186, 223 hat die Sulfodiglycolsäure als Zersetzungsprodukt der Sulfoglycolsäure beschrieben. Da ich die letzte Säure zu gewinnen hoffte (Carius, Wislicenus, Claesson, siehe Ann. 187, 113) hielt ich das eingeschlagene Verfahren für angezeigt.

[2]) Zerreibt man den Körper mit Barytwasser, so gewinnt man ein schwefelhaltiges, mit Alkohol fällbares, in Wasser leicht lösliches Barytsalz. Dasselbe wurde bei 110° getrocknet und analysirt.

0.3867 Gr. Substanz lieferten	0.2685 Gr.	$BaSO_4$	entspr.	40.82 pCt. Ba
0.2603 - - -	0.1812 -	$BaSO_4$	-	40.93 - -

verdünnter Salzsäure zerrieben abfiltrirt und vollkommen ausgewaschen. Der Körper bildet ein graugelbes Pulver, welches sich nicht in Ammoniak, Salzsäure, reinem Schwefelkohlenstoff, Aether oder Benzol löst. Aether enthaltender Alkohol oder Eisessig lösen kleine Mengen des Körpers. Im letzteren Falle wahrscheinlich unter Zersetzung. Kalte verdünnte, sowie concentrirte Salpetersäure zersetzen den Körper lebhaft unter Bildung von etwas Kohlensäure, Schwefelsäure und anderen Produkten.

Der Körper schmilzt etwas über 150° unter totaler Zersetzung, wobei er schwarz wird und einen unangenehmen Geruch verbreitet. Beim Glühen hinterlässt er keinen Rückstand. Ich habe den Körper bei 110° getrocknet und analysirt.

0.4259 Gr. Subst. lieferten	0.3571 Gr.	CO_2	entspr.	22.86	pCt.	C
-	0.1053 -	H_2O	-	2.74	-	H
0.2025 - - -	0.8696 -	$BaSO_4$	-	58.98	-	S.

Die Formel $C_2 H_3 S_2 O$ ist der einfachste Ausdruck, welcher sich aus diesen Zahlen berechnen lässt. Der Körper besitzt wahrscheinlich ein höheres Molekulargewicht.

b) Der Aetherauszug besitzt eine gesättigt gelbe Farbe. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein Syrup von stark saurer Reaction. Derselbe krystallisirt nicht. In wenig Wasser löst sich der Syrup klar auf, viel Wasser scheidet ein röthliches Oel ab, welches man im ersten Moment für Schwefel halten könnte. Um es vollkommen abzuscheiden, muss man die Flüssigkeit 24 Stunden stehen lassen, filtriren, auf dem Wasserbad concentriren und die Operation wiederholen. Das Oel dürfte mit dem unter *a*) beschriebenen identisch sein.

Der Syrup wird selbst nach längerem Stehen nicht fest. Er riecht eigenthümlich. Die wässerige Lösung des Körpers zeigt folgendes Verhalten gegenüber Reagentien:

Mit Bleiessig: Weisser Niederschlag. Derselbe löst sich in frisch gefälltem Zustande reichlich in verdünnter Essigsäure.

Mit Quecksilberchlorid: Weisser, beim Kochen gelb werdender Niederschlag.

Mit Quecksilberoxydulnitrat: Weisse, schon in der Kälte schnell schwarz werdende Fällung.

Mit salpetersaurem Silber: Weisser Niederschlag. Derselbe färbt sich schnell gelb und bei gelindem Erwärmen dunkel.

Mit Barythydrat: Weisser, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag.

Die alkalische oder ammoniakalische Lösung des Körpers absorbirt rasch Sauerstoff. Vielleicht in Folge davon färbt sich die Flüssigkeit dunkel und wird undurchsichtig. Nach 24 stündigem Stehen scheidet dieselbe ein graues Pulver aus.

Kocht man die alkoholische Lösung des Körpers mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, so entsteht ein flüssiger Aether.

Die wässerige Lösung des Syrups scheidet bei der Neutralisation mit Barytwasser einen weissen, flockigen Niederschlag ab. Derselbe enthält Schwefel. Er wurde abfiltrirt, ausgewaschen, an der Luft, endlich bei 110° getrocknet und analysirt.

0.3173 Gr. Substanz lieferten 0.2634 Gr. $BaSO_4$, entspr. 48.80 pCt. Ba.

Die Zusammensetzung dieses Niederschlags ist keineswegs constant. Ich habe nur den höchsten Werth angeführt, welchen ich bei der Analyse von Salzen verschiedener Darstellung gewonnen habe. Das neutrale Salz der Thioglycolsäure würde zwar ähnliche Eigenschaften besitzen, indessen einen Gehalt von 60.35 pCt. Ba verlangen.

Das von dem Niederschlag getrennte Filtrat wird beim Eindampfen sauer und scheidet ein schmutziges, schwefelhaltiges Salz aus. Die Zusammensetzung dieses Salzes schwankt je nach der Darstellung. Die folgende Analyse zeigt den höchsten Barytgehalt, welchen ich in diesen Abscheidungen gefunden habe. Das Salz wurde bei 110° getrocknet.

0.2925 Gr. Substanz lieferten 0.2053 Gr. $BaSO_4$, entspr. 41.27 pCt. Ba.

Die Hauptmenge des Bariumsalzes ist in einem dickflüssigen, nicht krystallirenden, sauer reagirenden Syrup enthalten. Die Lösung desselben ist trüb und von röthlicher Farbe. Alkohol fällt aus derselben ein weisses, sandartiges Salz von sehr hygroskopischer Natur.

Das Bariumsalz bläht sich beim Erbitzen auf und schmilzt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (über 170°) verbreitet es einen unangehmen, durchdringenden Geruch. Die Analysen wurden mit bei 110° getrocknetem Salz ausgeführt.

0.5505	Gr. Substanz	lieferten	0.3174	Gr.	CO_2,	entspr.	15.72	pCt.	C
-	-	-	0.0989	-	H_2O	-	1.99	-	H
0.6326	-	-	0.1188	-	-	-	2.08	-	-
0.4346	-	-	0.2901	-	$BaSO_4$	-	39.25	-	Ba
0.3954	-	-	0.2634	-	-	-	39.17	-	-
0.4322	-	-	0.5785	-	-	-	18.31	-	S[1]).

Wie erwähnt, reagirt die wässerige Lösung des Salzes sauer. Bei erneuerter Darstellung desselben wurde die Flüssigkeit mit Barytwasser scharf neutralisirt und alsdann mit Alkohol gefällt. Das so gewonnene und bei 110° getrocknete Bariumsalz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

0.3192	Gr. Substanz	lieferten	0.2247	Gr.	$BaSO_4$,	entspr.	41.39	pCt.	Ba
0.2902	-	-	0.3745	-	-	-	17.69	-	S[1]).

[1]) Nach Carius.

Salpetersäure oxydirt das trockene Salz sehr lebhaft, desgleichen auch dessen verdünnte, wässerige Lösung.

Auch in dem letzteren Falle wird alles Barium in der Form von schwefelsaurem Barium abgeschieden. Hierbei entweichen kleine Mengen Kohlensäure. In der Lösung finden sich neben Salpetersäure freie Schwefelsäure und Oxalsäure. Die letztere Säure wurde in Krystallen gewonnen und an ihren Reactionen erkannt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Salzes ist es erforderlich, zu dessen Oxydationsprodukt Chlorbarium zu fügen.

Die Menge des Schwefels, welchen das in dem Salz vorhandene Barium in der Form von schwefelsaurem Baryt zu binden vermag, ergiebt sich aus folgender Analyse:

0.5283 Gr. Substanz lieferten 0.3692 Gr. $Ba SO_4$,

entspr. 9.59 pCt. S oder 41.09 pCt. Ba.

Demnach stehen in dem Salz das Barium und der Schwefel in dem Verhältniss von 1 : 2 Atomen.

Aus den Analysen lässt sich keine bestimmte Formel berechnen.

Zieht man indessen in Betracht, dass der unter *a)* beschriebene Körper überschüssigen Schwefel enthält und die Analysen des Salzes einen beträchtlichen Wasserstoffgehalt ergeben haben, so dürfte die Vermuthung nicht unbegründet sein, dass der zuletzt beschriebene Körper aus der Glyoxylsäure entsteht durch Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel und durch Aufnahme von Wasserstoff.

Der Formel $C_2 H ba SO_2$ werden die Werthe entsprechen:

C = 15.23 pCt., H = 0.64 pCt., Ba = 43.43 pCt., S = 20.32 pCt.,

die Formel $C_2 H_3 ba SO_2$ würde verlangen:

C = 15.03 pCt., H = 1.87 pCt., Ba = 42.94 pCt., S = 20.06 pCt.

Die Eigenschaften meines Körpers weichen in eben so viel Beziehungen von jenen der Mercaptanglycolsäure ab, als sie damit übereinstimmen. Offenbar ist mein Körper unrein, doch nicht in dem Grade, dass durch die Verunreinigung seine Eigenschaften so sehr beeinflusst sein könnten. Vielleicht entspricht meinem Körper die Formel $C_4 H_6 S_2 O_4$?

Ehe ich mit der Arbeit des Herrn Claesson bekannt war, habe ich nach den Angaben von Carius meine Säure in das Kaliumsalz verwandelt. Dasselbe wird aus der syrupösen, wässerigen Lösung, nach längerer Berührung derselben mit absolutem Alkohol, in Nadeln abgeschieden. Die Analyse des Salzes lieferte nun 26.01 pCt. K, während der Formel $C_2 H_3 K SO_2$ 30.05 pCt. K entsprechen. Ebenso erhielt ich bei den Analysen des aus dem Kalisalz bereiteten Bleisalzes nur 50.35 pCt. und 49.94 pCt. Pb.

c) Aus der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit liess sich neben nicht unbeträchtlichen Mengen einer geschwefelten Säure,

welche die Eigenschaften des unter *b*) beschriebenen Körpers besass, viel Oxalsäure gewinnen. Die letztere Säure wurde an ihrer Krystallform und an ihren Eigenschaften erkannt.

Darmstadt, den 26. Juni 1877.

---

321. E. Wroblevsky: Ueber ein neues Xylidin.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Ich mache eine vorläufige Mittheilung über ein neues Xylidin; das Endziel meiner Arbeit, die Darstellung eines Bromxylols aus dem erhaltenen Xylidin, welches weiter zu einem Trimethylbenzol 1 : 2 : 3 führen wird, ist jedoch noch lange nicht erreicht.

Nach Fittig gereinigtes Isoxylol habe ich nitrirt und darauf reducirt; das erhaltene Xylidin in die Acetylverbindung übergeführt und letztere aus Xylol umkrystallisirt. — Hierbei will ich bemerken, dass neuerdings Jacobsen (Diese Ber. X, 1009) gezeigt hat, dass im Steinkohlenxylol ausser Para- noch Orthoxylol enthalten ist. Diese Angabe stimmt mit meinen Beobachtungen überein.

Nach dreitägigem Erhitzen mit Essigsäure geht nicht alles Xylidin in die Acetylverbindung über. Der schwer in Reaction tretende Theil ist durchaus nicht gewöhnliches Xylidin; ich habe das erhaltene Produkt noch nicht untersucht, habe aber gegenwärtig Grund, anzunehmen, dass es vom Orthoxylol derivirt, welches augenscheinlich von verdünnter Salpetersäure nicht oxydirt wird.

Das vollkommen reine Acetxylidin (Schmelzpunkt 127°) wurde mit Salpetersäure nitrirt (1 Vol. käufliche HNO_3 auf 4 Vol. rauchende Säure vom spec. Gew. 1.52). Die salpetersaure Lösung, in Eiswasser gegossen, erstarrt. Das erhaltene Acetnitroxylidin krystallisirt aus Weingeist in schönen, farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 180°). Aller Wahrscheinlichkeit nach hat A. W. Hofmann dieselbe Verbindung unter Händen gehabt (Diese Ber. IX, 1295); er erhielt den Körper in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 172—173°.

Das Acetnitroxylidin wird von Vitriolöl auf dem Wasserbade zersetzt, beim Verdünnen mit Wasser wird festes Nitroxylidin erhalten.

Das Nitroxylidin wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es krystallisirt aus Weingeist in schönen, rothen Nadeln (Schmelzpunkt 76°). A. W. Hofmann giebt den Schmelzpunkt 69° an.

Aus dem Nitroxylidin ist nach Griess Nitroxylol erhalten worden, welches, mit Wasserdampf übergetrieben, einen festen Körper vorstellt; aus Weingeist krystallisirt derselbe in grossen, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 67°, Siedepunkt 255° (im Dampf); mit Zinn und Salzsäure reducirt liefert das feste Nitroxylol ein bei 20° flüssiges Xylidin,

welches bei 220—221° (im Dampf) siedet und das spec. Gew. 0.9935 (0°) besitzt.

Mit Säuren werden schön krystallisirte Salze erhalten.

$C_8H_9NH_2 . HCl$ krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Nadeln.

$C_8H_9NH_2 . HNO_3$ krystallisirt in langen, weissen, perlmutterglänzenden Nadeln. 100 Th. Wasser lösen bei 13° 4.66 Th. Salz.

Das schwefelsaure Salz $(C_8H_9NH_2)_2 H_2SO_4 + H_2O$ krystallisirt in langen, weissen Nadeln.

Die Acetylverbindung $C_8H_9NH(C_2H_3O)$, welche beim Erwärmen des Xylidins mit Essigsäure erhalten wird, krystallisirt aus Weingeist in grossen, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 144.5°.

Nach der Analogie mit dem entsprechend dargestellten Bromxylol zu urtheilen, besitzt das erhaltene Xylidin die Constitution 1 : 3 : 5. Uebrigens muss die nähere Aufklärung weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

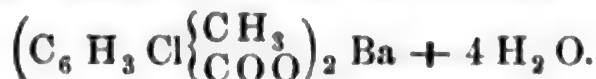
St. Petersburg, Juni 1877.

---

322. E. v. Gerichten: Ueber einige Cymolderivate.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)
(Eingegangen am 29. Juni.)

Bei einer umfassenderen Untersuchung der Halogensubstitution in Kern und Seitenketten des Cymols wurde zunächst die directe Darstellung der Chlorcymole $C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ versucht. Die Bildung eines der beiden möglichen Chlorcymole erfolgt leicht bei Einwirkung von Chlor auf mit etwas Jod versetztes, gut gekühltes Cymol (Camphercymol)[1]), Destillation der Reactionsmasse mit Wasserdämpfen und öfteres Fractioniren gab ein Chlorcymol als fast geruchlose, zwischen 208—211° siedende (Quecksilbersäule halb im Dampf) wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.014 bei 14° C. Bei Oxydation dieses Chlorcymols mit verdünnter Salpetersäure bilden sich grosse Blätter einer Chlortoluylsäure, deren Schmelzpunkt nach dem Reinigen genau bei 194—195° liegt. Dass hier kein Gemenge zweier Säuren resp. zweier Chlorcymole vorlag, konnte mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Die ganze erhaltene Säuremenge wurde in das Bariumsalz übergeführt. Letzteres fällt aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten in schönen Nadeln aus von der Formel



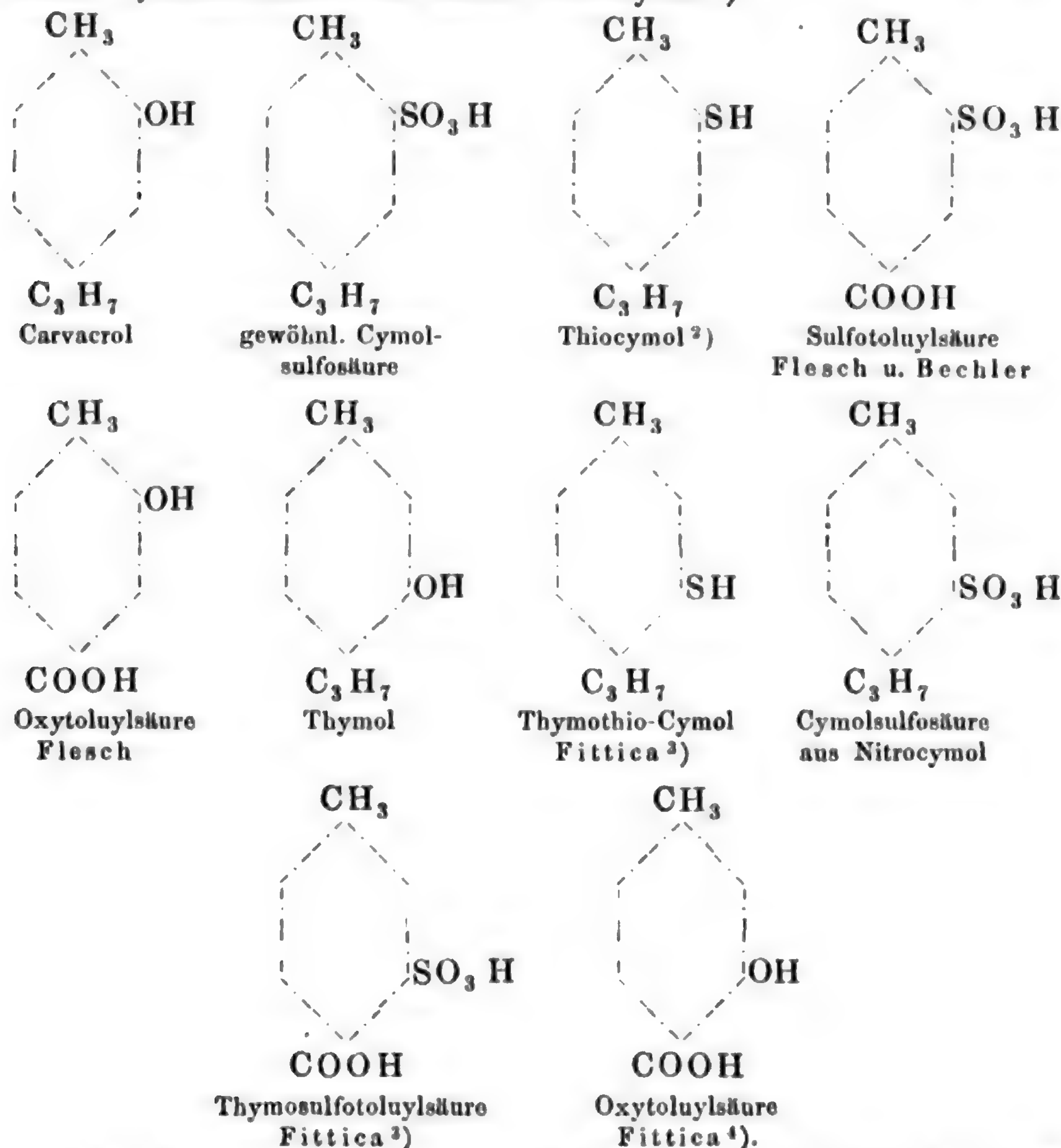
$$\left(C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\COO\end{cases}\right)_2 Ba + 4\,H_2O.$$

[1]) Bezogen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Die daraus dargestellte Säure zeigte den Schmelzpunkt 194°. Beim Erkalten der weiter concentrirten Mutterlauge krystallisirte das Bariumsalz derselben Chlortoluylsäure, deren Schmelzpunkt wieder zu 194° gefunden wurde. Aus der Mutterlauge wurde noch eine geringe Menge der Chlortoluylsäure mit Salzsäure abgeschieden aus dem Reste der noch in Lösung gebliebenen Bariumsalzmenge; auch diese zeigte genau den bei den ersten Portionen der Säure gefundenen Schmelzpunkt. Ich hatte es also mit einer einheitlichen Säure resp. mit einem Chlorcymol zu thun. — Diese Chlortoluylsäure ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol. Ihr Calciumsalz, warzenförmige Krystalldrusen, hat die Formel $\left(C_6 H_3 Cl \begin{smallmatrix} CH_3 \\ COO \end{smallmatrix}\right)_2 Ca + 3 H_2 O$. Kekulé und A. Fleischer[1]) haben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol ein Chlorcymol erhalten, das bei 214° siedet und welches eine Chlortoluylsäure vom Schmelzp. 184—186° gab. Dieses Chlorcymol musste also das Isomere des direct erhaltenen sein und in dieser Voraussetzung untersuchte ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das isomere Oxycymol, das Thymol (4 Mol. Thymol auf 1 Mol. Pentachlorid). Da mir aber momentan zu wenig Thymol (ca. 25 Gr.) zu Gebote stand, konnte ich den Siedepunkt des Produktes der sehr glatt verlaufenden Reaction nicht genau bestimmen. Oxydation des letzteren gab aber eine Chlortoluylsäure, deren Bariumsalz ganz wie das Bariumsalz der bei 194 bis 195° schmelzenden Chlortuloylsäure, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser war, sich auch ganz, wie jenes, in schönen Nadeln aus der heiss gesättigten, wässerigen Lösung beim Erkalten ausschied, aber der Schmelzpunkt der Säure lag nach mehreren Bestimmungen bei 120—121° C. Ich werde die Salze dieser Säure genauer untersuchen und darauf ausgehen, bei Anwendung grösserer Mengen Thymol den Schmelzpunkt des entsprechenden Chlorcymols genau zu bestimmen. Carstanjen[2]) hat bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Thymol ein unreines Chlorcymol erhalten, welches, mit metallischem Natrium behandelt, Cymol gab. Das Chlorcymol selber wurde nicht weiter gereinigt und untersucht, da für Carstanjen damals zunächst nur der Nachweis von Cymol aus Thymol hauptsächliche Bedeutung hatte. — Beim Schmelzen der Chlortoluylsäure (Schmelzp. 194—195°) mit Kalihydrat wurde eine Oxytoluylsäure erhalten, die sich mit Eisenchlorid intensiv violett färbt. Mit ihr und ihren Salzen bin ich noch beschäftigt. Zu erwarten war eine der beiden Oxyparatoluylsäuren von Flesch[3]) und Fittica[4]). Beide

[1]) Diese Berichte VI, 1090.
[2]) Journ. f. pr. Ch. (N. F.) 3, 64.
[3]) Diese Berichte VI, 481.
[4]) Diese Berichte VII, 928.

gaben aber keine Eisenchloridreaction. Wenn mein Chlorcymol isomer war mit dem von Kekulé und A. Fleischer, so musste ich die Fittica'sche Oxytoluylsäure (Schmelzp. 183—184°), aus der direct aus Cymol entstehenden Nitrotoluylsäure (Schmelzp. 190°) dargestellt, erhalten. Es wurde nun weiter versucht, die Fittica'sche Oxytoluylsäure auf anderem Wege darzustellen, und zwar mit Hülfe der isomeren Cymolsulfosäure aus festem Nitrocymol[1]):



Aus Camphercymol wurde zunächst nach Fittica'scher Vorschrift festes Nitrocymol dargestellt und dieses durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt der schneeweissen Nadeln lag genau bei 124.5° (nach dem Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse erst nach wochenlangem Stehen). Die Analyse gab gut

[1]) Fittica, diese Berichte VII, 1360.
[2]) Flesch a. a. O. Roderburg, diese Berichte VI, 669. Bechler, Journ. f. pr. Ch. 8, 174.
[3]) Ann. Ch. u. Ph. 172, 327.
[4]) Diese Berichte VII, 928.

stimmende Zahlen. Dieses Nitrocymol wurde allmälig in chemischreine, bis 50° erwärmte Schwefelsäure (spec. Gew. 1.824) eingetragen. Es wird sehr rasch und leicht ohne irgendwie heftige Reaction gelöst und beim Eingiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser scheiden sich weisse Flocken aus (ca. 30—40 pCt. des angewandten Nitrocymols). Letztere, die vermeintliche Cymolsulfosäure, wurden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie zeigten den constanten Schmelzpunkt 177—178°, waren vollständig schwefelfrei und gaben bei der Analyse Zahlen, welche genau auf die *p*-Toluylsäure passen. Die Analyse des Bariumsalzes überzeugte mich von der Identität der so erhaltenen Säure mit *p*-Toluylsäure (Schmelzpunkt 177—178°). Diese Reaction wurde zu wiederholten Malen mit demselben Resultate ausgeführt. Dabei liegt aber nicht eine einfache Oxydation der Propylgruppe mit Hülfe der Nitrogruppe vor, sondern die Reaction ist eine viel complicirtere. Im Filtrate von der *p*-Toluylsäure bemerkt man nach einiger Zeit einen intensiven Geruch nach Zimmtöl. Die Flüssigkeit wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt und durch Ausschütteln mit Aether lassen sich zwei Körper isoliren, mit deren Studium ich augenblicklich beschäftigt bin. — Nach derselben Methode, nach welcher das Chlorcymol aus Cymol dargestellt wird, erhält man auch ein zwischen 240—244° siedendes Dichlorcymol, Dieses und die entsprechende Dichlortoluylsäure, ebenso wie die Oxytoluylsäure aus Bromtoluylsäure werden weiter untersucht. Diese Arbeit soll ausführlicher am anderen Orte gegeben werden.

Erlangen, im Juni 1877.

323. G. Rehs: Ueber Phenanthrol.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Gräbe[1]) giebt an, dass er beim Schmelzen von Phenanthrenmonosulfosäure mit Kali einen in Nadeln krystallisirenden Körper erhalten habe, der sich wie ein Phenol verhält.

Auf Hrn. Gräbe's Anregung habe ich die Untersuchung dieses Körpers unternommen, den ich mit dem Namen Phenanthrol bezeichnen will.

Die zur Darstellung von Phenanthrol erforderliche Sulfosäure wurde nach einer von Gräbe's Verfahren etwas abweichenden Methode erzeugt, nämlich durch Behandeln von Phenanthren mit der berechneten Menge Pyroschwefelsäure, die vorher mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure stark verdünnt war. Die Reaction voll-

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 167, 152.

zieht sich beim Durchschütteln des Gemenges in wenigen Minuten. Die so erhaltene Säure wurde durch Neutralisation mit Marmor ins Ca-Salz übergeführt. Nachdem dieses in wässeriger Lösung wiederholt mit Thierkohle gekocht war, um stark färbende Verunreinigungen zu entfernen, schied sich beim Einmengen ein fast weisses Salz aus, welches durch die Analyse als das der Phenanthrenmonosulfosäure erkannt wurde. Die Formel $(C_{14} H_9 SO_3)_2$ Ca verlangt 7.21 pCt. Ca, gefunden wurden 1) 7.47 Ca und 2) 7.44 Ca. Jedoch blieb die Ausbeute hinter der theoretischen weit zurück, da die dunkelbraunen, syrupartigen Mutterlaugen nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Durch Zersetzen des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak wurde das Ammoniumsalz erhalten und das Letztere mit einem Ueberschuss von Kali verschmolzen. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze wurde dann das Phenanthrol mit verdünnter Schwefelsäure als Oeltröpfchen abgeschieden, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten.

Nach dem Auskochen mit kohlensaurem Ammoniak, um etwaige Säuren zu lösen, wurde das Produkt wiederholt mit siedendem Petroleumäther behandelt, wobei unter Zurücklassung schwarzer Schmieren das Phenanthrol in Lösung ging. Durch öfteres Umkrystallisiren desselben aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther erhält man schliesslich schöne, blau fluorescirende Blättchen, die den Schmelzpunkt 112° (uncorr.) zeigen.

Die Zahlen, welche die Analysen gaben, constatiren den vorliegenden Körper hinlänglich als Monooxyphenanthren $C_{14} H_{10} O$.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{14}	168	86.59	85.71	85.78
H_{10}	10	5.15	5.24	5.22
O	16	8.26	—	—
	194	100.00.		

Das Phenanthrol löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol, schwer in Petroleumäther und etwas in Wasser. Es verändert sich beim Liegen an der Luft, indem es eine röthliche bis braune Farbe annimmt. Alkalien lösen es leicht unter Bildung schön krystallisirter Verbindungen, die von Wasser leicht aufgenommen werden.

Mit Säureanhydriden erzeugt das Phenanthrol Aether, von denen der Benzoyl- und Acetyl-Körper gut krystallisiren. Der Acetyläther wurde durch Erhitzen von Phenanthrol mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 140—150° dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in sehr schönen, glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 117—118° (uncorr.) schmelzen.

Die Elementaranalyse gab Zahlen, welche sehr gut der Formel $C_{14}H_9O(C_2H_3O)$ entsprechen.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{16}	192	81.35	80.91
H_{12}	12	5.08	5.15
O_2	32	13.57	—
	236	100.00.	

Um den Methyl- und Aethyl-Aether des Phenanthrols zu erhalten, wurde dasselbe mit der berechneten Menge Aetzkali und Jodmethyl resp. Aethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° erhitzt.

In beiden Fällen wurden ölige Produkte erhalten, über welche ich demnächst Näheres berichten werde.

Aus den stark braun gefärbten Mutterlaugen des eben beschriebenen Phenanthrols schieden sich beim Stehen feine, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Nadeln aus, die sehr häufig aus Benzol und zuletzt aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther krystallisirt, flache, glänzende Nadeln von röthlicher Farbe darstellten, deren Schmelzpunkt bei 123—124° (uncorr.) lag. Die Vermuthung, dass dieser Körper ein Isomeres des Phenanthrols sei, wurde durch die Analyse nicht bestätigt. Nach den erhaltenen Zahlen kann derselbe viel eher ein Dioxyphenanthren sein.

Ich übergebe diese fragmentarische Mittheilung der Oeffentlichkeit, um nur die weitere Bearbeitung des Phenanthrols und seiner Derivate zu reserviren.

Königsberg i. P., Univ.-Laborat., 29. Juni 1877.

---

324. H. Salkowski und C. Rudolph: Ueber die Constitution der Dinitroanissäure und ihrer Abkömmlinge.

(Eingegangen am 30. Juni.)

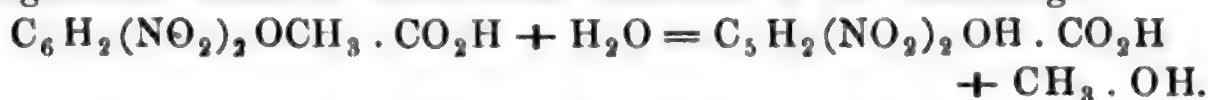
Der Eine von uns hat vor längerer Zeit angegeben[1]) dass beim Kochen von Dinitroanissäure mit Salpetersäure dasselbe (α-) Dinitroanisol entstehe, wie bei gleicher Behandlung der Mononitranissäure und hat die Schwierigkeiten hervorgehoben[2]), welche sich der theoretischen Erklärung dieses Verhaltens entgegenstellen. Die Wiederaufnahme jener Versuche mit einem reichlicheren Material, als damals zu Gebote stand, hat nun alsbald ergeben, dass die frühere Angabe auf einem Irrthum beruht, wenngleich auf einem anderen, als Petersen[3]) vermuthete. Reine Dinitroanissäure wird nämlich von kochender starker

[1]) Diese Ber. V, 872; VI, 608.
[2]) Diese Ber. VII, 375.
[3]) Diese Ber. VI, 372.

Salpetersäure gar nicht verändert; das früher erhaltene Dinitranisol verdankte seine Entstehung einer Beimischung von Mononitroanissäure. Zur Feststellung der Constitution der Dinitranissäure und ihrer Derivate waren somit neue Thatsachen beizubringen und das Studium des Verhaltens der Dinitranissäure gegen Wasser bei Temperaturen oberhalb 100° hat uns diese Thatsachen geliefert.

Zur Darstellung der Dinitroanissäure haben wir folgenden Weg eingeschlagen. Reine Nitranissäure vom Schmelzpunkt 189° wurde in Antheilen von je 40 Gr. in ein kalt gehaltenes Gemisch von 140 Gr. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 und 160 Gr. englischer Schwefelsäure eingetragen. Trotz der Kühlung fand hierbei immer Kohlensäureentwicklung statt. Nach 48 stündigem Stehen hatte sich der grösste Theil der Dinitranissäure in feinen Nädelchen abgeschieden und wurde auf einem durch einen Platinconus verschlossenen Trichter gesammelt. Aus dem Filtrat konnte durch Eingiessen von Wasser ein weiterer Antheil, gemischt mit Di- und Trinitroanisol gewonnen werden. Die Dinitranissäure wurde durch Lösen in verdünnter, kalter Sodalösung, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie schmolz bei 181—182° und gab bei der Analyse 39.28 pCt. C. und 2.69 pCt. H (berechnet 39.67 C und 2.48 H).

Wir erhitzten die so erhaltene Dinitranissäure zunächst mit dem mehrfachen Gewicht Wasser 5 Stunden lang auf 150°. An die Stelle der langen Nadeln der Dinitranissäure waren die charakteristischen Tafeln der Dinitroparaoxybenzoësäure getreten; dieselben wurden aus Wasser umkrystallisirt und lieferten bei der Analyse die richtigen Zahlen (Gef. 36.58 C und 1.91 H; ber. 36.84 C und 1.75 H). Die eingetretene Reaction findet ihren Ausdruck in der Gleichung:



$$C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2H + H_2O = C_5H_2(NO_2)_2OH . CO_2H + CH_3 . OH.$$

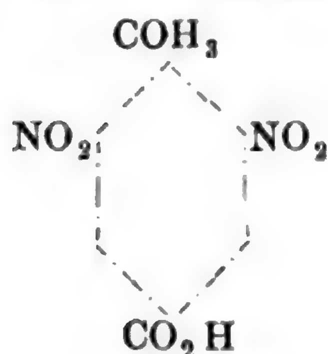
Setzt man das Erhitzen der Röhren länger fort und erhöht zugleich die Temperatur auf 170°, so verschwinden auch die Krystalle der Dinitroparoxybenzoësäure, um einer festen, unter Wasser lange vor dem Siedepunkte desselben schmelzenden Masse Platz zu machen. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Kohlensäure. Durch Auflösen des Röhreninhaltes in kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren der hierbei entstehenden Natronsalze erhält man leicht ein Salz, dessen Eigenschaften mit denen des β-Dinitrophenolnatriums übereinstimmen. Die schön rothen Nadeln lieferten im lufttrockenen Zustande folgende analytische Daten:

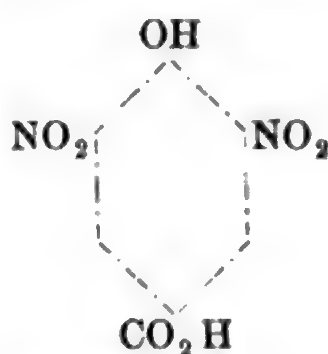
	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2ONa + 3H_2O$.	Gefunden.
H_2O	20.77	20.95
Na	8.85	8.79.

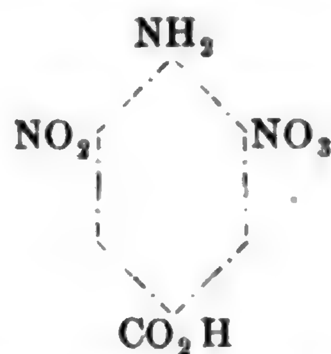
Die aus dem Natronsalz abgeschiedene Säure schmolz bei 63—64°. Es ist demnach die Entstehung von β-Dinitrophenol aus Dinitro-

paraoxybenzoësäure resp. Dinitroanissäure nicht zu bezweifeln. Ein isomeres Dinitrophenol wurde nicht beobachtet. Ausser β-Dinitrophenol kommt in den oben erwähnten Natronsalzen nur noch unveränderte Dinitroparaoxybenzoësäure in geringer Menge nachgewiesen werden.

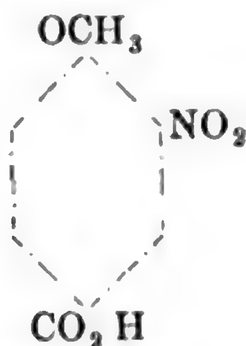
Da die Anissäure der Parareihe angehört, das β-Dinitrophenol aber beide Nitrogruppen in benachbarter Stellung zum Hydroxyl enthält[1]), so ergeben sich ohne Weiteres folgende Formeln für die Dinitroanissäure, Dinitroparaoxybenzoësäure, Dinitroparamidobenzoësäure (Chrysanissäure) u. s. w.:



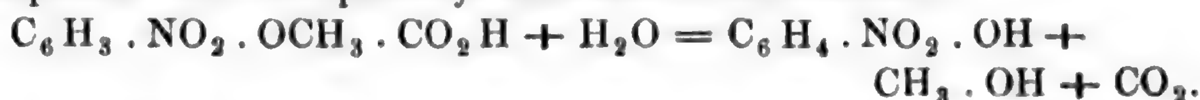




Im Besitze grösserer Mengen von Nitroanissäure haben wir auch das Verhalten dieser Säure beim Erhitzen mit Wasser unter erhöhtem Druck untersucht. Da die Constitution der Nitroanissäure durch die Formel



wiedergegeben werden kann, so war nach den Ergebnissen der vorstehenden Versuche mit Dinitroanissäure die Entstehung von Nitroparaoxybenzoësäure und Orthonitrophenol zu erwarten. Bei unseren Versuchen haben wir trotz vielfach abgeänderter Bedingungen nur die Bildung von Orthonitrophenol beobachten können, so dass die Annahme nicht ungerechtfertigt erscheint, dass die zur Verseifung der Mononitroanissäure durch Wasser erforderliche Temperatur mit der Zersetzungstemperatur der Nitroparaoxybenzoësäure zusammenfällt:



$$C_6H_3 . NO_2 . OCH_3 . CO_2H + H_2O = C_6H_4 . NO_2 . OH + CH_3 . OH + CO_2.$$

In relativ grösster Menge erhielten wir das flüchtige Nitrophenol, wenn wir die mit Nitroanissäure und Wasser beschickten Röhren 8 bis 10 Stunden lang auf 220° erhitzten. Durch Destillation des theil-

[1]) H. Salkowski, diese Berichte VII, 374.

weise verkohlten Röhreninhaltes mit Wasserdämpfen wird das flüchtige Nitrophenol in reinem Zustande gewonnen (Schmelzpunkt 45°). Analysirt wurde das Kalisalz.

	Berechnet für $C_6H_4 . NO_2 . OK + \frac{1}{2}H_2O$.	Gefunden.
H_2O	4.84	15.10
K	21.01	21.26

Die nach dem Uebertreiben des Nitrophenols zurückbleibende Säure war unveränderte Nitroanissäure, wovon wir uns durch eine Analyse überzeugten.

Königsberg i. Pr., Univ.-Laborat., d. 29. Juni 1877.

---

325. H. Salkowski: Ueber Doppelsalze zweier organischer Säuren.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im vorigen Jahrgang dieser Berichte S. 24 habe ich ein Barium-Doppelsalz der Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure beschrieben und Versuche zur Darstellung analoger Verbindungen in Aussicht gestellt. Es ist mir erst jetzt möglich gewesen, einige Versuche in dieser Richtung auszuführen, und ich erlaube mir, das Resultat derselben der Gesellschaft in Kürze mitzutheilen.

Ich habe zunächst die Darstellung des dem obigen Bariumsalz entsprechenden Strontium- und Calciumsalzes ins Auge gefasst, und bin in der That zu dem erstrebten Ziele gelangt. Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure wurden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte abgewogen und in der Wärme mit Strontium- resp. Calciumcarbonat unter Anwendung von so viel Wasser behandelt, dass die filtrirten Lösungen beim Abkühlen klar blieben. Die Lösungen wurden dann der Krystallisation durch freiwillige Verdunstung an der Luft überlassen.

Aus der Strontianlösung krystallisirt zuerst nur paranitrobenzoësaures Strontium in grofsen Blättern; erst aus der stark concentrirten Mutterlauge schieden sich kleine Drusen in geringer Menge ab, die sich durch die Analyse als das gesuchte Doppelsalz erwiesen. Es unterscheidet sich von dem Bariumsalz durch den Gehalt an Krystallwasser, welcher 1 Mol. entspricht.

	Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CO_2 . Sr . CO_2 . C_6H_5 + H_2O$.	Gefunden.
H_2O	4.59	4.48
Sr	22.29	22.21

Die aus dem Salze abgeschiedene Säure schmolz recht scharf bei 192°, also bei derselben Temperatur wie die Säure des Bariumdoppelsalzes.

Leichter erfolgt die Bildung des Calciumsalzes. Es ist ins einem Aeussern vom Bariumsalz nicht zu unterscheiden, enthält aber 3 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CO_2 . Ca . CO_2 . C_6H_5 + 3H_2O$.	Gefunden. I.	II.
H_2O	14.17	13.85	13.72
Ca	10.51	10.38	10.53

Die aus dem Calciumsalz abgeschiedene Säure fing erst über 192° zu erweichen an und war bei 210° grösstentheils geschmolzen. Diese Abweichung im Schmelzpunkt enthält nichts Ueberraschendes, wenn man die aus dem Doppelsalz abgeschiedene Säure nicht als eine Molekularverbindung, sondern als ein Gemisch ansieht, da auf die Zusammensetzung eines solchen und somit auf den Schmelzpunkt z. B. schon die Art des Auswaschens selbstverständlich von grossem Einfluss ist.

Doppelsalze derselben Basen habe ich dann versucht aus einem Gemisch von Benzoësäure und Metanitrobenzoësäure auf demselben Wege zu erhalten, jedoch nur beim Calciumsalze mit Erfolg, während der Bildung eines Barium- und Strontiumdoppelsalzes die grosse Differenz in der Löslichkeit der Salze hinderlich zu sein scheint, welche jedes dieser Metalle mit Benzoësäure und Nitrobenzoësäure allein bildet. Die verwendete Metanitrobenzoësäure war aus ihrem zweimal umkrystallisirten Barytsalz dargestellt und schmolz bei 140°.

Die in früher erörterter Weise hergestellte Lösung des benzoëmetanitrobenzoësauren Calcium setzt dieses Salz erst bei ziemlich starker Concentration in halbkugelförmigen Warzen ab, die aus mikroskopischen, concentrisch vereinigten Nadeln zusammengesetzt sind. Es entspricht, wie die folgende Analyse zeigt, nur annähernd der Formel $C_6H_4(NO_2)CO_2 . Ca . CO_2 . C_6H_5 + 3H_2O$ und ist somit keineswegs ein reiner Körper.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	14.57	13.50
Ca	10.50	10.96
N	3.67	4.56

Gleichwohl ist an der Natur der Verbindung als Doppelsalz der Benzoësäure und Metanitrobenzoësäure nicht zu zweifeln, da sich in der Flüssigkeit bis zuletzt nur dies eine Salz zu bilden schien und da die Säure des analysirten Salzes sich als ein Gemisch von Benzoësäure und Metanitrobenzoësäure erwies. Sie schmolz zwischen 125 und 135° und gab bei der Destillation mit Wasser eine flüchtige Säure von den Charakteren der Benzoësäure und einen Rückstand von Metanitrobenzoësäure. Die Benzoësäure zeigte nach der Sublimation den sehr niedrigen Schmelzpunkt 116—117°, welcher wohl auf eine Verunreinigung durch Metanitrobenzoësäure hindeutet, die nach der neu-

lich veröffentlichten Beobachtung von Widnmann (diese Ber. S. 1159) mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Auch die rückständige Metanitrobenzoësäure schmolz zu niedrig, der Schmelzpunkt stieg erst nach anhaltendem Kochen mit Wasser auf 136 bis 137°.

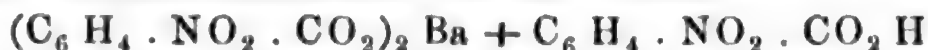
Aus den Lösungen von benzoësaurem und metanitrobenzoësaurem Baryt und Strontian schieden sich büschelförmig vereinigte Nadeln vom Aussehen der reinen metanitrobenzoësauren Salze aus. Die Analyse bestätigte diese Vermuthung.

	Berechnet für $(C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Ba + 4H_2O$.	Gefunden.
H_2O	13.31	12.91
Ba	25.32	25.51

	Berechnet für $(C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Sr + 4H_2O$.	Gefunden.
H_2O	14.65	14.29
Sr	17.82	17.91

Das letztere Salz scheint noch nicht beschrieben zu sein; Mulder giebt als Wassergehalt $2\frac{1}{2}H_2O$ an. Die Säure aus beiden Salzen schmolz genau bei 142°.

In der vorhin citirten Mittheilung habe ich eines sauren Bariumsalzes der Paranitrobenzoësäure von der Formel



$$(C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Ba + C_6H_4.NO_2.CO_2H$$

Erwähnung gethan. Ich habe dasselbe auch bei späteren Darstellungen beobachtet und seine Zusammensetzung durch die Elementaranalyse festgestellt.

	Berechnet.	Gefunden.
C	39.62	40.07
H	2.02	2.33

Diese Verbindung schliesst sich somit den sauren Acetaten, dem 4fach oxals. Kali etc. an. Analog ist auch ein kürzlich von Montgolfier [1]) erwähntes Kupfersalz der Camphinsäure von der Formel $(C_{10}H_{15}O_2)_2Cu + C_{10}H_{16}O_2$, welches freilich durch seine physikalischen Eigenschaften nicht gerade als ein chemisches Individuum charakterisirt ist.

Von Doppelsalzen zweier organischer Säuren sind mir seit meiner ersten Mittheilung noch folgende zur Kenntniss gelangt: Ladenburg [2]), Mangantriacetoformiat; Debus [3]), glyoxyl-milchsaurer Kalk; Schwarz [4]), benzoës.-hippursaurer Baryt; Gundelach [5]), chinaessigsaurer Kalk.

Königsberg i. Pr., den 29. Juni 1877.

[1]) Bull. soc. chim. (2) 25, 13.
[2]) Jahresbericht für 1870, 334.
[3]) Gmelin, Suppl. 607.
[4]) Gmelin, 6, 61.
[5]) Compt. rend. 82, 1268.

326. A. Ladenburg: Derivate des Orthotoluidin.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Anschliessend an eine kürzlich veröffentlichte Abhandlung „über Condensationsvorgänge in der Orthoreihe“ [1]) möchte ich hier über einen dort erwähnten Körper einige ergänzende Mittheilungen machen.

Es handelt sich um die durch Erhitzen von Formotoluid entstehende Verbindung. Die Analysen gaben eine mit der Formel $C_8 H_9 N$ übereinstimmende Zusammensetzung, die Constitution derselben habe ich damals unbestimmt gelassen und auf die Möglichkeit, dass die Formel verdoppelt werden müsse, hingewiesen. Ich glaube nun jetzt die damals offene Frage entschieden zu haben.

Schon kürzlich erwähnte ich, dass die in Frage stehende Verbindung ein Bromadditionsprodukt erzeuge und mir schien diese Reaction zur Bestimmung der Molekulargrösse wohl geeignet. [2])

Wird eine concentrirte Lösung des betreffenden Körpers in Schwefelkohlenstoff mit Brom versetzt, so verschwindet die Farbe des letzteren und es scheidet sich sehr bald ein gelber krystallinischer Niederschlag ab. Man unterbricht den Zusatz des Broms, sobald die Flüssigkeit eine deutliche braune Farbe angenommen hat, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Schwefelkohlenstoff. Als das erhaltene Bromadditionsprodukt aus heissem Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde, schieden sich beim Erkalten glänzende weisse Blättchen ab, die aber den anderen Tag verschwunden waren, wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung, denn der Alkohol zeigte deutlich den Geruch nach Bromal und gab selbst nach starker Abdunstung keine krystallinische Ausscheidung.

Ich habe daher bei einem zweiten Versuch das direct gewonnene Bromadditionsprodukt nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff aus heissem Eisessig umkrystallisirt, woraus ich es in hübschen, gelben Prismen erhielt und diese zur Brombestimmung benutzt. Die gefundenen Resultate stimmen annähernd mit der Formel $C_8 H_9 N Br$ überein. Daraus glaubte ich den Schluss auf eine Verdoppelung der Formel des ursprünglichen Körpers machen zu müssen und es gewinnt dann die Voraussetzung, die ich schon in der früheren Mittheilung aussprach, wonach die Verbindung in eine bekannte Reihe von Substanzen aufzunehmen sei, an Wahrscheinlichkeit. Natürlich musste dabei zunächst an die Methenyldiamine gedacht werden, so dass der in Frage stehende Körper als Methenyldiorthotolyldiamin zu bezeichnen wäre. Eine solche Vermuthung ist um so naheliegender, als Weith kürzlich gezeigt hat [3]), dass auch das Methenyldiphenyldiamin durch

[1]) Diese Berichte X, 1123.

[2]) Vergl. Ladenburg, Liebig's Annalen Suppl. 8, 55.

[3]) Diese Berichte IX, 454.

Erhitzen von Formanilid gewonnen werden kann. Nun hat allerdings das Methenylditolyldiamin die Formel $C_{15}H_{16}N_2$, doch sind die dieser Formel entsprechenden Gewichtsmengen der Bestandtheile so wenig von denen der Formel $C_{16}H_{18}N_2$ zugehörenden verschieden, dass die gefundenen Zahlen ebenso gut auch für das Methenylditolyldiamin sprechen. Man hat:

	Ber. für	Ber. für	Gefunden			
	$C_{16}H_{18}N_2$	$C_{15}H_{16}N_2$	I.	II.	III.	IV.
C	80.67	80.35	80.80	80.57	—	80.41
H	7.56	7.15	7.27	7.04	—	7.30
N	11.77	12.50	—	—	12.42	—

Ich habe nun zum Vergleich das Methenyldiorthotolyldiamin aus PCl_3 und toluidinhaltigem Formotoluid dargestellt. Die Reaction lieferte keine sehr günstige Ausbeute und nur dann habe ich aus den entstehenden salzsauren Salzen eine krystallinische Base abscheiden können, wenn nach Beendigung der Einwirkung das Produkt direct in Wasser gelöst und nicht, wie sonst üblich, vorher einige Zeit erhitzt wurde. Die Base wurde dann mehrfach aus Alkohol und Toluol umkrystallisirt und so in glänzenden Prismen erhalten, durchaus ähnlich denen, wie sie der beim Erhitzen des Formotoluids entstandene Körper zeigt. Den Schmelzpunkt fand ich hier zu 150°, während ich früher 153° für das andere Präparat angegeben hatte. Doch lege ich auf diese geringe Differenz keinen Werth, da ich auch bei dem letztern sehr häufig den Schmelzpunkt 150° beobachtet hatte und dieser sich erst nach sehr häufig wiederholtem Umkrystallisiren aus Toluol auf 153° erhöhte.

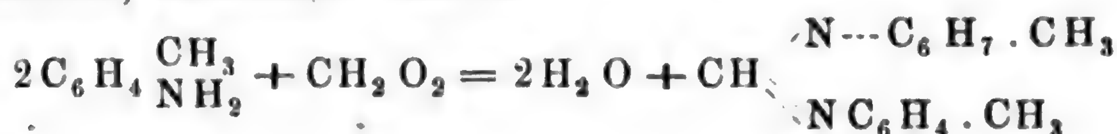
Die Analyse des mittelst PCl_3 gewonnenen Methenylditolyldiamin ergab 80.26 pCt. C und 7.51 pCt. H, was mit der Formel (C : 80.35 und H : 7.15) genügend übereinstimmt.

Die Identität dieses Körpers mit dem früher beschriebenen ergiebt sich ferner daraus, dass beide in verdünnter Salzsäure erst beim Erhitzen sich lösen und dass die daraus gewonnenen Platindoppelsalze bei mikroskopischer Betrachtung dieselbe Krystallform zeigen (Pt gef. 22.59 pCt., ber. 22.95 pCt. Pt) und schliesslich noch dadurch, dass auch der aus PCl_3 und Formotoluid entstehende Körper sich in derselben Weise gegen Brom verhält, wie es für das andere Präparat oben beschrieben wurde.

Ich habe geglaubt, die Identität der beiden auf verschiedenem Weg gewonnenen Substanzen sorgfältiger als vielleicht Manchem nothwendig erscheint, begründen zu sollen. Die Entstehung von CO_2, welche ich stets beim Erhitzen von Formotoluid beobachtet habe, hat mich zunächst verhindert, die Identität beider Körper für wahrscheinlich zu halten.

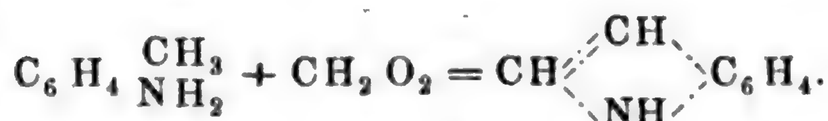
Beiläufig will ich hier erwähnen, dass ich aus Orthotoluidin, Eisessig und PCl_3 auch das Aethenyldiorthotoluildiamin gewonnen habe. Dieses krystallisirt in schönen farblosen Nadeln, löst sich leicht in in verdünnter Salzsäure, schmilzt bei 140°.5, gab bei der Analyse 81.2 pCt. C und 8.1 pCt. H, während die Formel $C_{16}H_{18}N_2$ 80.7 C und 7.6 H verlangt.

Schliesslich möchte ich hier noch auf die Beziehungen des Methenylditolyldiamins zu Indol hinweisen. Während ersteres nämlich sich ableitet von 2 Molekülen Toluidin und 1 Molekül Ameisensäure durch Austritt von 2 Mol. Wasser, d. h. als ein äusseres Condensationsprodukt betrachtet werden kann, ist das letztere vielleicht als aus 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Ameisensäure durch Verlust von 2 Mol. H_2O entstehend, aufzufassen. Man hat



$$2\,C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NH_2}} + CH_2O_2 = 2\,H_2O + CH{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N - C_6H_7 . CH_3}{\diagdown N\,C_6H_4 . CH_3}}$$

Und



$$C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NH_2}} + CH_2O_2 = CH{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH \diagdown}{\diagdown NH \diagup}}C_6H_4.$$

Nachdem sich vorläufig die Hoffnung nicht realisirt hat, Indol aus Formotoluid zu gewinnen, will ich jetzt versuchen, ob nicht der dem Formotoluid isomere die Formylgruppe in Kohlenstoffbindung enthaltende Orthoamido-α-toluylsäurealdehyd zu dem Indol führt.

---

327. Adolf Baeyer u. Heinrich Caro: Ueber die Synthese des Indols aus Abkömmlingen des Anilins.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)
(Eingegangen am 2. Juli.)

In einer früheren Mittheilung haben wir angekündigt, dass beim Durchleiten von Aethylanilindämpfen durch ein glühendes Rohr Indol entsteht. Weitere Versuche haben nun gezeigt, dass auch andere ähnliche Abkömmlinge des Anilins Indol liefern und zwar in sehr verschiedenen Mengen:

Monoäthylanilin . . .	Spuren,
Diäthylanilin	etwas bessere Ausbeute,
Methyläthylanilin . . .	etwas bessere Ausbeute,
Acetyläthyl anilin . . .	etwas bessere Ausbeute,
Dimethylorthotoluidin .	ziemlich gute Ausbeute,
Diäthylorthotoluidin . .	reichliche Ausbeute

Diäthylparatoluidin liefert dagegen gar kein Indol.

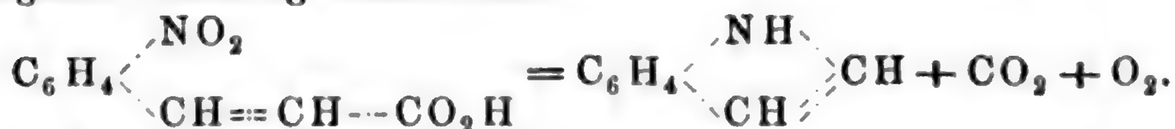
Das beste Ausgangsmaterial ist hiernach das Diäthylorthotoluidin, welches in folgender Weise verarbeitet wurde. Durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes und auf eine Strecke von etwa 40 Cm. in einem Kohlenofen zur Rothgluth erhitztes Porzellanrohr werden die Dämpfe von dieser Substanz möglichst schnell hindurchgeleitet. Es entweichen Ströme eines brennbaren Gases, welches übrigens bisher noch nicht untersucht worden ist, und in der Vorlage sammelt sich ein braunes stark nach Blausäure riechendes Oel an. Dasselbe wird mit verdünnter Natronlauge versetzt und im Dampfstrom destillirt, bis das Uebergehende mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumnitrit nicht mehr eine rothe Fällung giebt, und das Destillat mit Aether extrahirt. Das so erhaltene Oel enthält ausser Indol im wesentlichen unzersetztes Aethyltoluidin, ein Nitril — wohl das der Orthotoluylsäure — und eine harzige Substanz. Zur Reinigung des Indols kann man nun zwei Wege einschlagen.

Man destillirt das Oel mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Aethyltoluidin und die harzige Substanz zurückgehalten werden. Dieser letztere Körper ist noch nicht näher untersucht, verdient aber wohl Beachtung. Er ist mit Wasserdämpfen, allerdings ziemlich schwer, flüchtig und verdichtet sich dabei zu einer farblosen Masse. Beim Kochen mit Salzsäure wird er roth und verliert die Flüchtigkeit, ein Verhalten, welches auf einen aromatischen Abkömmling des Pyrrols hinweist. Das Destillat wird nun von neuem mit Aether aufgenommen und mit Kali lange Zeit gekocht bis das Nitril zerstört ist, der Rückstand endlich mit Ligroin extrahirt, nach dessen Verdunsten das Indol krystallinisch zurückbleibt.

Sehr viel schneller gelangt man zum Ziel, wenn man die schönen Eigenschaften der Pikrinsäureverbindung des Indols zu Hülfe nimmt. Bringt man Indol und Pikrinsäure, beide in Benzol gelöst, zusammen, so scheiden sich lange, rothe, stark glänzende Nadeln dieser Verbindung ab, welche in kaltem Benzol schwer, in heissem leicht löslich sind und gut daraus umkrystallisirt werden können. Ein Zusatz von Benzonitril verhindert die Abscheidung, setzt man aber Ligroin hinzu, so fällt die Substanz in Form eines gelbrothen Niederschlages heraus. Demnach wurde folgendermassen verfahren. Das aus 150 Gr. erhaltene Rohprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge destillirt, das Aetherextract des Destillats mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die gesammte Masse mit Ligroin extrahirt. Der auf Zusatz der Benzolpikrinsäurelösung entstandene reichliche Niederschlag wurde nun mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Die oben erwähnte harzige Substanz wird auf diese Weise entfernt, sie geht zwar in den ersten Pikrinsäureniederschlag über, bleibt aber beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge. Auf diese Weise wurden aus 150 Gr. Aethyltoluidin 20 Gr. der allerdings noch nicht ganz reinen Pikrinsäureverbindung erhalten.

Zur Zersetzung derselben bedient man sich des Ammoniaks, weil Kali und Natron, besonders beim Erwärmen, verändernd einwirken, und kann dann entweder im Dampfstrom destilliren oder mit Ligroin ausschütteln. Das so erhaltene Produkt wird wenn nöthig noch einmal mit wenig verdünnter Salzsäure behandelt und dann entweder aus kochendem Wasser oder durch Behandeln mit Ligroin umkrystallisirt. Aus Wasser krystallisirt das so erhaltene Indol in den bekannten Blättchen, welche genau bei 52° schmelzen und alle Eigenschaften der aus Indigo gewonnenen Substanz zeigen. Aus Ligroin krystallisirt es beim Verdunsten desselben in grossen, gekrümmten Blättern von prachtvollem Atlasglanz. Die Ausbeute an reinem Indol hat bis jetzt ungefähr 3—5 pCt. betragen, indessen ist zu erwarten, dass dieselbe durch genaueres Studium der Bedingungen seines Entstehens noch vergrössert werden wird.

Die hier beschriebene Reaction steht in nahem Zusammenhange mit der von Baeyer und Emmerling[1]) beobachteten Bildung des Indols beim Erhitzen von Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeilspänen. Zunächst hat bekanntlich Beilstein[2]) nachgewiesen, dass dieselben, wie sie auch vermuthet, wirklich Orthonitrozimmtsäure in den Händen gehabt haben. Der Vorgang selbst ist, wenn die von Baeyer a. a. O. aufgestellte Formel des Indols richtig ist, durch folgende Gleichung auszudrücken:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\CH=CH-CO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\CH\end{matrix}\right\rangle CH + CO_2 + O_2.$$

Es ist also Kohlensäure abgespalten worden und die zurückbleibende Styrolseitenkette hat sich mit dem in der Orthostellung befindlichen Stickstoff verbunden, wie es die schon im Jahre 1866 von Baeyer ausgesprochene Theorie der Indigokörper verlangt[3]).

Die Bildung des Indols aus Aethylanilin ist gewissermassen das Gegenstück zu dieser Reaction, hier steht die C_2-Gruppe im Zusammenhange mit dem Stickstoff und greift in der Orthostelle in das Benzol ein. Die Entstehung aus dem Orthotoluidin endlich gleicht wieder mehr der Zimmtsäurereaction, da das am Benzol sitzende Methyl sich durch Vermittelung des am Stickstoff befindlichen Methyls mit dem schon in der Orthostellung befindlichen Stickstoff verbindet. Man könnte in dieser Beziehung zweifelhaft sein, ob bei der Zersetzung des Diäthylorthotoluidins das Aethyl die Methylgruppe im Benzol verdrängt, so dass die letztere gewissermassen nur Platz anweisend wirken würde, oder ob die Aethylgruppe in 2 Theile zerfällt und mit der einen

[1]) Diese Berichte II, 679.

[2]) Ann. 163, 141.

[3]) Vergl. einerseits Ann. 140, 4 und diese Berichte II, 679 und andrerseits Ladenburg diese Berichte X, 1127 und 1131.

Hälfte mit dem Methyl im Benzol in Verbindung tritt. Letztere Ansicht wird durch die Indolbildung aus Methyltoluidin wahrscheinlicher, wir möchten aber noch einiges experimentelle Material sammeln, ehe wir diesen Punkt, sowie den Einfluss, welchen die Anzahl und die Natur der fetten Kohlenwasserstoffgruppen auf den Verlauf des Vorganges ausübt, und endlich die Constitution des Indols einer theoretischen Betrachtung unterworfen.

Hrn. Suida, welcher uns bei der Ausführung dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank und behalten uns die weitere Verfolgung des Gegenstandes vor.

---

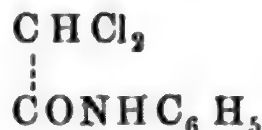
328. C. O. Cech: Ueber das Dichloracetanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXIII.)

In einer vor Kurzem veröffentlichten Arbeit[1]) erwähnen die HH. Pinner und Fuchs einen bei der Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Chloralacethylcyanid erhaltenen Körper

der, wie sie alsbald erkannten, identisch ist mit dem von mir vor einiger Zeit[2]) durch Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat gewonnenen. Die genannten Chemiker fassten diese Substanz — gerade wie ich selbst dies gethan habe, als ein Anilid des Chlorals

auf; ein eingehenderes Studium der Spaltungsproducte des Chloralacetylcyanids liess sie jedoch in dieser Verbindung das Anilid der Dichloressigsäure



erkennen.

Die Interpretation, welche die HH. Pinner und Fuchs für das von mir entdeckte Anilid gelten lassen, hat, wenn man sich an die von H. Wallach beobachtete interessante Verwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure durch Cyankalium erinnert — vieles für sich, gleichwohl könnte man einwenden, dass die Bildung von Isocyanphenyl beim Kochen der Verbindung mit Alkali, sowie das gleichzeitige Auftreten von Acetanilid neben Isocyanphenyl bei der Destillation mit Kalk, auch aus einem Anilid des Chlorals hergeleitet werden kann.

---

[1]) Diese Berichte X, 1063.

[2]) Ebendas. IX, 337.

Der einzige Weg, die Frage endgültig zu entscheiden, war die Synthese des Dichloracetanilids nach einer der für die Gewinnung derartiger Verbindungen üblichen Weisen.

Die HH. Pinner und Fuchs haben in der That auch diesen Weg eingeschlagen, allein sie konnten bei der Einwirkung des Anilins auf den Dichloressigsäureäthyläther das Dichloracetanilid nicht gewinnen.

Ich habe mich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt und bin so glücklich gewesen, das Dichloracetanilid nach verschiedenen Methoden zu erhalten.

Versetzt man Dichloressigsäure mit Anilin, so erhält man das in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende dichloressigsaure Anilin. Wird nun diese Substanz durch längere Zeit in einem Kölbchen mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, so bräunt sich das Reactionsproduct. Beim Auskochen mit Wasser erhält man einen braunen, harzigen, krystallinisch erstarrenden Körper, der in Alkohol und Aether löslich, aus alkoholischen Lösungen mit Wasser in Flocken herausfällt.

Aus siedendem Wasser krystallisirt die Substanz in weissen, atlasglänzenden Krystallschuppen, welche bei 117—118° schmelzen, in Natronlauge löslich sind und mit Salzsäure aus dieser Lösung wieder krystallisirt herausfallen.

Eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften dieser Verbindung mit denen der früher aus dem Chloralcyanidcyanat gewonnenen führt zu der Ueberzeugung, dass beide Substanzen identisch sind, so dass die volle Berechtigung der Pinner-Fuchs'schen Auffassung der aus dem Chloralcyanidcyanat entstehenden Verbindung nicht länger bezweifelt werden kann.

Auch aus dem Dichloressigsäureäthyläther [1]) kann man das Anilid allerdings auf einem Umwege erhalten, wenn man den Aether durch Einleiten von trockenem, gasförmigen Ammoniak in das Dichloracetamid verwandelt und diesen constant bei 98° schmelzenden Körper längere Zeit mit Anilin digerirt.

---

[1]) In einer gemeinschaftlich mit H. P. Schwebel gemachten Mittheilung (diese Berichte X, 288) über die Darstellung des Dichloressigsäureäthyläthers haben wir erwähnt, dass die Ausbeute des mit Natronlauge und Silbernitrat gereinigten, und zweimal mit Wasserdämpfen überdestillirten Aethers circa 20 pCt. betrug. Das damals zu unseren Versuchen verwendete Cyankalium war ein rohes, geschmolzenes, in Tafeln vorkommendes Fabrikat, dessen Gehalt an reinem Cyanid wir nicht festgestellt hatten. Unsere Notiz bezog sich demnach nur auf ein solches unreines Fabrikat, dessen Anwendung die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt. Spätere Versuche mit Cyankal. in bacc., mit Cyankal. pur. 90 pCt. und mit 100 pCt. Kaliumcyanid erwiesen zur Genüge, dass die Ausbeute des Aethers proportional der Reinheit des Cyankaliums wächst, denn schon bei Anwendung des Cyankal. pur. 90 pCt. steigt die Ausbeute an reinem Aether auf circa 60 pCt., wie auch H. Wallach und neuerdings die HH. Pinner und Fuchs beobachtet haben. Es lohnt sich demnach, zur Darstellung des Aethers stets möglichst reines Cyankalium zu verwenden.

Man erhält eine braune, harzige Masse, welche krystallinisch erstarrt und nach Behandlung mit Salzsäure aus siedendem Wasser auskrystallisirt, weisse atlasglänzende Krystallschuppen liefert, welche reines Dichloracetanilid darstellen [1]).

Das Anilid der Dichloressigsäure lässt sich hieraus nach fünf verschiedenen Reactionen erhalten, nämlich:

1) Durch Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat.

2) Direct aus dem Chloral durch Einwirkung von Anilin oder salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Kaliumcyanid.

3) Aus Chloralacetylcyanid und essigsaurem Anilin.

4) Durch Behandeln des dichloressigsauren Anilins mit Phosphorsäureanhydrid.

5) Durch Einwirkung von Anilin auf Dichloracetamid.

Versuche, vom Chlorid der Dichloressigsäure zu dem Anilid zu gelangen, werden wahrscheinlich zu demselben Resultat führen.

---

329. Herm. Herzfeld: Ueber Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds.

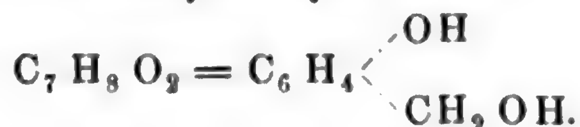
(Fortsetzung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXIV.)

(Eingegangen am 29. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Anzahl von Derivaten des Paroxybenzaldehyds in Gemeinschaft mit Hrn. Tiemann [2]) beschrieben. Derselbe hat mich veranlasst, diese Untersuchung fortzusetzen, und erlaube ich mir, der Gesellschaft über die dabei erhaltenen Resultate die folgenden Mittheilungen zu machen:

Paroxybenzylalkohol.



$$C_7H_8O_2 = C_6H_4\langle^{OH}_{CH_2OH}.$$

Um diese Verbindung zu gewinnen, rührt man 1 Theil Paroxybenzaldehyd mit 10 Theilen Wasser zusammen und setzt nach und nach 40 Theile Natriumamalgam (3 procentig) hinzu. Nach einigen Tagen beginnt eine Ausscheidung von Krystallen. Wenn diese sich nicht mehr vermehrt, giesst man Flüssigkeit und Krystalle von dem Quecksilber ab, trennt die ersteren beiden durch Filtriren von einander, neutralisirt das Filtrat vorsichtig mit stark verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether. Der letztere hinterlässt beim Verdunsten Paroxy-

---

[1]) Diese Substanz erhielt auch vor längerer Zeit H. P. Schwebel im hiesigen Universitätslaboratorium; er hat dieselbe jedoch nicht weiter untersucht.

[2]) Diese Berichte X, 63.

benzylalkohol, dem kleine Mengen des unveränderten Aldehyds beigemengt sind. Diese lassen sich durch Waschen mit wenig Aether, in dem sie sich leichter als der Alkohol auflösen, unschwer entfernen.

Der Paroxybenzylalkohol wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man muss dabei die Lösung fast vollständig verdampfen, bevor eine Ausscheidung erfolgt.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen:

0.1936 Gr. Substanz gaben 0.1127 Gr. Wasser und 0.4801 Gr. Kohlensäure.

0.1825 Gr. Substanz gaben 0.1063 Gr. Wasser und 0.4530 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_7	84	67.74	67.61	67.69
H_8	8	6.45	6.46	6.47
O_2	32	25.81	—	—
	124	100.00.		

Der Paroxybenzylalkohol schmilzt bei 197.5°, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in Benzol und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt er eine vorübergehende Blaufärbung; von concentrirter Schwefelsäure wird er braun gefärbt.

Hydroparoxybenzoin $C_{14}H_{14}O_4$.

Wenn man den Paroxybenzaldehyd vor dem Zusatz von Natriumamalgam mit mehr als 10 Theilen Wasser vermischt, so erfolgt keine Krystallabscheidung. In diesem Falle wird jedoch beim späteren Neutralisiren eine weisse, krystallinische Substanz gefällt, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 222° schmilzt. Es ist dies Hydroparoxybenzoin. Die aus der concentrirten alkalischen Flüssigkeit auskrystallisirende Verbindung ist das Natriumsalz des Hydroparoxybenzoins, aus welchem das letztere durch Zersetzen mit Salzsäure sofort in sehr reinem Zustande gewonnen werden kann. Es ist mir nicht gelungen, ausser dem erwähnten noch ein zweites, damit isomeres Hydroparoxybenzoin aufzufinden.

Die von dem neuen Körper gemachten Verbrennungen ergaben die folgenden Resultate:

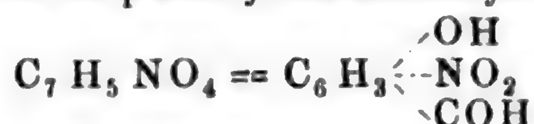
0.1668 Gr. Substanz gaben 0.0911 Gr. Wasser und 0.4178 Gr. Kohlensäure.

0.2142 Gr. Substanz gaben 0.1104 Gr. Wasser und 0.5287 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{14}	168	68.29	68.24	68.24
H_{14}	14	5.69	6.06	5.67
O_4	64	26.02	—	—
	246	100.00.		

Hydroparoxybenzoin löst sich leicht in siedendem Wasser, schwieriger in Alkohol, Benzol, Chloroform und gar nicht in Aether.

Nitroparoxybenzaldehyd.



$$C_7H_5NO_4 = C_6H_3 \begin{cases} OH \\ NO_2 \\ COH \end{cases}$$

Mazzara[1]) hat in jüngster Zeit einen Nitroparoxybenzaldehyd durch Kochen von Paroxybenzaldehyd mit einem Gemisch aus 1½ Theilen Salpetersäure von 1.2 Vol. Gewicht und 5 Theilen Wasser dargestellt. Auch ich habe mich mit der Nitrirung des Paroxybenzaldehyds beschäftigt, jedoch ein etwas verschiedenes Verfahren angewandt. Man erhält dabei allerdings, wie ein genauer Vergleich der in verschiedener Weise dargestellten Verbindungen gezeigt hat, das nämliche Product.

Gleichwohl lasse ich die Beschreibung des von mir eingeschlagenen Weges folgen, weil derselbe schneller zum Ziele führt und sofort ein fast reines Product, sowie eine nahezu quantitative Ausbeute liefert.

Mischt man 3 Theile Paroxybenzaldehyd mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure und setzt tropfenweise concentrirte Salpetersäure hinzu, so tritt eine heftige Reaction ein, welche man durch Abkühlen mässigen muss.

Nachdem die Entwickelung von Gasblasen aufgehört hat, verdünnt man mit Wasser. Es scheidet sich dabei Nitroparoxybenzaldehyd als goldgelbe Masse aus, die, aus Wasser umkrystallisirt, schwachgelbe Nadeln bildet.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Zahlen:

0.2194 Gr. Substanz gaben 0.0607 Gr. Wasser und 0.4032 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.
C_7	84	50.30	50.11
H_5	5	2.99	3.07
N	14	8.39	—
O_4	64	38.32	—
	167	100.00	

Der so dargestellte Nitroparoxybenzaldehyd schmilzt bei 139—140°, ist in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich, sublimirt beim Schmelzen vollständig, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, geht mit Natriumhydrosulfit eine in feinen Nadeln krystallisirende, schwer lösliche Verbindung ein und giebt, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid eine schnell verschwindende röthliche Färbung.

---

[1]) Gaz. Chim. Ital. VII, 285.

Einwirkung von Ammoniak auf Paroxybenzaldehyd.

Paroxybenzaldehyd löst sich in wässerigem Ammoniak leicht auf, scheidet sich aber beim Verdampfen der Lösung unverändert wieder ab. Erhitzt man Paroxybenzaldehyd mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, so bleibt beim langsamen Verdunsten des einen oder anderen Lösungsmittels ein dunkles, schmieriges Oel zurück, das sich nach einiger Zeit unter Abgabe von Ammoniak in den ursprünglichen Aldehyd verwandelt.

Auch beim Durchleiten von Ammoniakgas durch eine ätherische Lösung von Paroxybenzaldehyd scheidet sich ein stickstoffhaltiges Oel ab, welches jedoch durch Säuren und Alkalien sofort, langsam bei längerem Stehen an der Luft in seine Bestandtheile, Paroxybenzaldehyd und Ammoniak, zerlegt wird.

Da es auf den angegebenen Wegen nicht gelang eine beständige Verbindung durch die Wechselwirkung zwischen Paroxybenzaldehyd und Ammoniak zu gewinnen, habe ich schliesslich beide Substanzen im trockenen Zustande aufeinander einwirken lassen.

Zu dem Ende wurde in ein Liebig'sches Trockenrohr eine abgewogene Menge Paroxybenzaldehyd gebracht und trockenes Ammoniakgas durchgeleitet, bis das Gewicht constant blieb. 0.6375 Gr. Substanz absorbirten 0.0858 Gr. oder 13.46 pCt. Ammoniak. 1 Mol. Paroxybenzaldehyd auf 1 Mol. Ammoniak verlangt 13.93 pCt. Das bei diesem Processe entstehende Oel zeigt dieselben Eigenschaften wie das beim Durchleiten von Ammoniak durch die ätherische Lösung von Paroxybenzaldehyd erhaltene Product.

Die Unbeständigkeit der Verbindung deutet darauf hin, dass man es in ihr mit dem Phenolammoniaksalz des Paroxybenzaldehyds zu thun hat.

Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf Salicylaldehyd.

Die bei der Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf Paroxybenzaldehyd gemachten Beobachtungen haben mich dazu veranlasst, frühere nach dieser Richtung mit der salicyligen Säure von Ettling[1]) angestellte Versuche zu wiederholen. Nach Ettling sollen 3 Mol. Salicylaldehyd nur 2 Mol. Ammoniak aufnehmen; ich habe diese Angabe nicht bestätigt gefunden.

Bei zwei verschiedenen Versuchen wurden die folgenden Resultate erhalten:

1) 0.8926 Gr. Salicylaldehyd absorbirten 0.1264 Gr. oder 14.16 pCt. Ammoniak.

2) 0.7999 Gr. Salicylaldehyd absorbirten 0.1102 Gr. oder 13.77 pCt. Ammoniak.

[1]) Ann. Chem. Pharm. XXIX. 310, XXXV. 244.

1 Mol. Salicylaldehyd auf 1 Mol. Ammoniak verlangt eine Gewichtszunahme von 13.97 pCt. Die Reaction scheint demnach zunächst genau ebenso wie beim Paroxybenzaldehyd zu verlaufen, die leichte Zersetzbarkeit der obigen Verbindung in salicylige Säure und Ammoniak spricht auch in diesem Falle dafür, dass sie das Phenolammoniaksalz des Salicylaldehyds ist.

Die angeführten Gewichtszunahmen sind jedoch die grössten, welche beobachtet wurden. Bei längerem Durchleiten von Ammoniak nimmt das Gewicht wieder ab. Es ist dies wahrscheinlich die Folge einer Zersetzung, die eintritt, indem sich die Aldehydgruppe an der Reaction betheiligt. Voraussichtlich wird die obige Verbindung dabei in Wasser, Ammoniak und Hydrosalicylamid zerlegt. Diese Umwandlung tritt wenigstens sofort beim Erwärmen ein. Die Masse schmilzt schon bei 30°, erstarrt wieder bei 100° und zeigt dann alle Eigenschaften des Hydrosalicylamids (Schmelzpunkt 145°). Auch beim Umkrystallisiren der obigen Verbindung aus Alkohol wurde eine derartige Umsetzung beobachtet. [1])

Einwirkung von Anilin auf Paroxybenzaldehyd.

Anders wie Ammoniak wirkt Anilin auf Paroxybenzaldehyd ein. Wenn man 4 Theile Paroxybenzaldehyd und 3 Theile Anilin in Aether löst und die Lösung verdampft, so bleibt ein hellgelber Körper zurück, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lässt. Er

---

[1]) Indem ich die obigen Ammoniakverbindungen als Phenolammoniaksalze des Paroxybenzaldehyds resp. des Salicylaldehyds ansprach, verhehlte ich mir nicht, dass diese Annahme in sofern eine ungewisse sei, als auch je eine Aldehydgruppe der aromatischen Aldehyde nach Analogie der Aldehyde der fetten Reihe 1 Mol. Ammoniak absorbiren konnte. Ich habe daher alsbald das Verhalten des einfachsten, keine Hydroxylgruppe enthaltenden aromatischen Aldehyds, des Benzaldehyds, gegen gasförmiges Ammoniak studirt. Obwohl auch hier eine Gewichtszunahme, also eine Absorption von Ammoniak, stattfindet, ist sie doch nie so gross, als dass daraus auf die Bildung einer aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Ammoniak bestehenden Verbindung geschlossen werden dürfte. Die Annahme, dass bei dem Zusammentreffen von gasförmigem Ammoniak und Paroxybenzaldehyd resp. Salicylaldehyd Phenolammoniaksalze entstehen, gewinnt hierdurch an Wahrscheinlichkeit.

Bei 4 mit dem Benzaldehyd angestellten Versuchen wurden die folgenden Resultate erhalten:

1) 1.0877 Gr. Benzaldehyd	absorbirten	0.1207	oder	11.09	pCt. Ammoniak.
2) 0.7261 -	-	0.0803	-	11.05	- -
3) 0.2721 -	-	0.0289	-	10.60	- -
4) 0.2830 -	-	0.0300	-	10.60	- -

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass unter den angeführten Bedingungen sich ein aus 3 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Ammoniak bestehendes Additionsproduct bildet; dasselbe sollte 10.60 pCt. Ammoniak enthalten. Die Ammoniakverbindung des Benzaldehyds geht schon beim Trocknen unter der Luftpumpe unter Wasserverlust in Hydrobenzamid über. Bei einem nach dieser Richtung hin angestellten quantitativen Versuche verloren 0.3180 Gr. der obigen Verbindung 0.0506 Gr. oder 16.16 pCt. an Gewicht, und es blieb reines Hydrobenzamid zurück. Ein Körper von der oben angeführten Zusammensetzung sollte bei dieser Umwandlung 15.34 pCt. Wasser abgeben.

ist in Wasser fast unlöslich, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, und schmilzt bei 190—91°.

Nach der damit angestellten Elementaranalyse ist die Verbindung aus 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Paroxybenzaldehyd unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden.

$$C_7 H_6 O_2 + C_6 H_7 N = C_{13} H_{11} NO + H_2 O.$$

Es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten.

0.1492 Gr. Substanz gaben 0.0758 Gr. Wasser und 0.4349 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	156	79.19	79.50
H_{11}	11	5.58	5.63
N	14	7.11	—
O	16	8.12	—
	197	100.00	

Auf dieselbe Weise wirkt Paratoluidin auf Paroxybenzaldehyd ein. Ueber das hierbei entstehende Product, sowie über einige andere Derivate des Paroxybenzaldehyds, mit deren Darstellung ich beschäftigt bin, werde ich mir erlauben, der Gesellschaft später zu berichten.

Correspondenzen.

330. R. Gnehm, aus Zürich.

Sitzungen der chemischen Gesellschaft am 5. März, 28. Mai und 25. Juni.

Hr. Lunge berichtet über eine in seinem Laboratorium von Hrn. Watson Smith ausgeführte Arbeit über die Auffindung eines neuen Dinaphtyls. Da Hr. Smith an anderem Orte ausführlicher referiren wird, so sei nur bemerkt, dass Hr. Smith in den Produkten vom Durchleiten von Naphtalindampf zugleich mit Dampf vom Antimontrichlorid oder Zinntetrachlorid durch glühende Röhren neben dem von ihm schon früher beschriebenen Isodinaphtyl (Schmelzp. 187°) noch zwei Isomere desselben aufgefunden hat, nämlich ein solches, welches bei 75° und ein solches, welches bei 147° schmilzt. Letzteres hält er für identisch mit dem von Lossen entdeckten Dinaphtyl, welches allerdings bei 154° schmilzt, aber sehr leicht mit dem bei 189° schmelzenden Isomer (Isodinaphtyl) verunreinigt sein konnte, wie dies auch bei Hrn. Smith's Substanz anfänglich der Fall war. Auch Auch eine vierte Substanz, vermuthlich ein Polymer des Dinaphtyls, hat

Hr. Smith noch aufgefunden, aber bis jetzt noch in zu geringer Menge dargestellt, und behält sich dessen nähere Untersuchung vor.

Hr. G. A. Burkhardt hat seine im Laboratorium des Hrn. V. Meyer begonnenen Versuche über die Oxyterephtalsäure (Diese Ber. X, p. 144) fortgesetzt. Zur weiteren Charakterisirung wurde die Oxyterephtalsäure nitrirt. Durch Behandlung von 2 Thl. der Säure mit 15 Thl. entrötheter rauchender Salpetersäure und 22.5 Thl. Pyroschwefelsäure erhält man Binitrooxyterephtalsäure, welche durch Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser und Extrahiren mit Aether gewonnen wird. Die Säure wurde aus kaltem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet schöne, sehr regelmässig ausgebildete Krystalle, deren Form an die Krystalle des Kalkspathes erinnert, die aber wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Sie sind goldgelb, vollkommen durchsichtig und schon in kaltem Wasser leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 178° C. Es bilden sich bei der Nitrirung keine Isomeren, wie eine genaue Untersuchung durch fractionirte Krystallisation zeigte. Die Säure und ihre Salze sind explosiv. Die Formel wurde durch Analyse der Salze ermittelt.

Saures binitrooxyterephtalsaures Silber wurde dargestellt durch Versetzen einer concentrirten Lösung der Säure mit einer concentrirten Silbernitratlösung. Gelbes krystallinisches Pulver, in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Analyse ergab die Formel $C_6H(NO_2)_2$ OH COOH COO Ag.

	Berechnet.	Gefunden.	
Ag	28.49	28.83	28.53.

Neutrales binitrooxyterephtalsaures Silber wurde erhalten durch Zusammenreiben der concentrirten Lösung der Säure mit feuchtem Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure. Das Salz stellt blutrothe prismatische Krystalle dar, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Analyse des bei 130° entwässerten Salzes ergab die Formel $C_6H(NO_2)_2OH(CO_2Ag)_2$.

Berechnet.	Gefunden.
44.44	44.37.

Das aus Wasser krystallisirte Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, hat also die Formel $C_6H(NO_2)_2OH(COOAg)_2 + 2H_2O$.

	Berechnet.	Gefunden.	
Ag	41.38	41.28	41.53
H_2O	6.89	6.61.	

Das saure Bleisalz $C_6H(NO_2)_2$ OH COOH COO pb.[1]) durch Versetzen einer Lösung der freien Säure mit Bleiacetat erhalten ist

[1]) pb = 103.5.

ein gelbes krystallinisches Pulver, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

	Berechnet.	Gefunden.
Pb	27.63	27.59.

Neutrales binitrooxyterephtalsaures Calcium

$C_6H(NO_2)_2OH(COO)_2Ca$

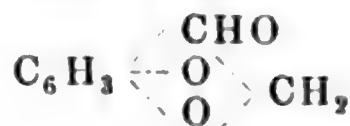
entsteht durch Kochen der Lösung der freien Säure mit reinem kohlensaurem Calcium und Ausziehen mit heissem Wasser. Es ist gelb krystallinisch und in kaltem Wasser schwer löslich.

	Berechnet.	Gefunden.	
Ca	12.90	12.68	12.62.

Hr. J. Züblin hat das normale Nitrabutan CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_2NO_2 (Sp. 151—152°) dargestellt und dasselbe, sowie seine Derivate, eingehend untersucht. Er wird darüber ausführlich berichten.

Hr. W. Knecht hat, in Fortsetzung seiner in meiner vorigen Correspondenz erwähnten Versuche, die Dampfdichte des Piperonals bestimmt. Veranlassung hierzu war der Wunsch, zu prüfen, ob die bivalente Methylengruppe im Stande sei, die beiden, an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Sauerstoffatome des Brenzkatechins zu verbinden. Nun ist bisher (trotz zahlreicher, im Laboratorium des Hrn. V. Meyer angestellter Versuche) die Darstellung des Methylenbrenzkatechins:

noch nicht gelungen. Es wurde deshalb der Versuch mit dem Formylsubstitutionsprodukt desselben, dem Piperonal, angestellt, für welches der Versuch die einfache Formel

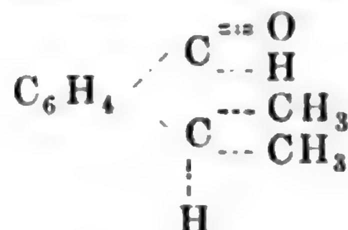


ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Dampfdichte	5.183	5.181.

Der Versuch ward mit einem schön krystallisirten Präparate angestellt, welches Hr. Knecht der Güte des Hrn. Fittig verdankt.

Hr. Richard Meyer in Chur ist mit Versuchen beschäftigt, welche auf die Darstellung des dem Cymol isomeren Isopropyltoluols abzielen. Durch Ueberleiten von reinem Cuminol:



über erhitzten Zinkstaub erhielt derselbe einen bei ca. 165° siedenden

Kohlenwasserstoff, dessen nähere Untersuchung noch nicht beendet ist, in welchem indessen nach seiner Entstehung der gesuchte Körper erwartet werden darf.

Hr. V. Meyer hat vor längerer Zeit die Wood'sche Legirung als Sperrflüssigkeit für Dampfdichtebestimmungen vorgeschlagen. Es war von Wichtigkeit, zu prüfen, ob dieselbe bei oftmaligem Erhitzen im Schwefeldampfe ihre Constanten nicht ändert. Er hat deshalb den Schmelzpunkt und das spec. Gewicht bei 444° *a.* für die frische Legirung, *b.* für das während Monaten oftmals im Schwefeldampf erhitzte Metallgemisch bestimmt.

Der Schmelzpunkt wurde bei beiden genau gleich gefunden. Bezüglich des spec. Gewichtes ergab sich, dass 1 Gr. der oftmals erhitzten Legirung bei 444° ein Vol. von 0.1091 Cc. einnimmt, während für die ursprüngliche Legirung scharf dasselbe Resultat: nämlich[1]) 0.1092 Cc. gefunden ward.

Hr. Lunge berichtet über eine in seinem Laboratorium von Hrn. Watson Smith ausgeführte Arbeit über die reciproke Zersetzung von Oxalaten und Carbonaten. Die angeführten Zahlen bedeuten Procente von Natriumcarbonat; als Einheit gilt diejenige Menge des letzteren, welche bei vollständiger Umsetzung gebildet worden wäre. In allen Fällen werden gleiche Aequivalente der Körper in Berührung miteinander gebracht. Wirkung von Natriumoxalat auf die Carbonate

von Calcium .	in der Kälte	19.83 pCt.,	in der Hitze	22.90 pCt.
- Strontium	-	7.63 -	-	7.38 -
- Barium .	-	4.84 -	-	4.98 -
- Blei . .	-	6.35 -	-	13.08 -

Wirkung von Natriumcarbonat auf die Oxalate

von Calcium .	in der Kälte	16.07 pCt.,	in der Hitze	52.35 pCt.
- Strontium	-	57.24 -	-	79.96 -
- Barium .	-	73.20 -	-	87.96 -
- Blei . .	-	81.54 -	-	90.61 -

Eine ähnliche reciproke Wirkung üben Natriumphosphat und Calciumcarbonat einerseits, Natriumcarbonat und Calciumphosphat andererseits aufeinander aus.

Derselbe berichtet über Versuche zur Darstellung von Benzoësäure aus Benzylchlorür, durch Kochen mit Salpetersäure, welche er durch Hrn. Petri anstellen liess; als günstige Verhältnisse erwiesen sich: 100 Benzylchlorür, 300 Salpetersäure von 35° B., 200 Wasser, 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis der Geruch nach Bittermandelöl und Benzylchlorür verschwunden ist und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse von Benzoësäure, ohne Oeltropfen, erstarrt.

---

[1]) Vergl. diese Berichte IX, 1219.

R. Gnehm hat nach der Egli'schen Methode α-Toluoldisulfosäure dargestellt.

In einer Mittheilung: „Ueber Darstellung einer Toluoldisulfosäure", die er in Gemeinschaft mit Hrn. K. Forrer in diesen Berichten publicirte [1]), wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass durch Einwirkung von Toluoldämpfen auf erhitzte Schwefelsäure möglicherweise eine Toluoldisulfosäure zu erhalten ist. Der Versuch hat diese Voraussetzung durchaus bestätigt.

Leitet man Toluoldämpfe in Schwefelsäure, welche in einer Retorte auf 240° erhitzt worden, so findet energische Einwirkung statt; es wird neben Toluoldisulfosäure eine nicht unbeträchtliche Menge Monodisulfosäure gebildet; der Retortenhals füllt sich mit weissen Dämpfen, ein Theil des verwendeten Toluols destillirt unverändert ab, SO_2 entweicht und der Retorteninhalt schwärzt sich bedeutend. Die Reactionsmasse wird mit $BaCO_3$ versetzt und durch Filtration die gebildeten löslichen Salze von $BaSO_4$, Kohle und überschüssigem $BaCO_3$ getrennt. Die klare, wenig gefärbte Flüssigkeit enthielt die Bariumsalze der Mono- und Disulfotoluolsäure. Zur Trennung der Salze wird die wässerige Lösung mit Alkohol versetzt; der Niederschlag zur vollständigen Entfernung des noch vorhandenen monosulfosauren Salzes in Wasser aufgenommen und die Lösung wurde mit Alkohol präcipitirt. Der getrocknete Niederschlag ist beinah reines toluoldisulfosaures Barium, zusammengesetzt nach der Formel $C_7H_6S_2O_6Ba + H_2O$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	33.82	33.23
H_2O	4.44	4.69.

Das Chlorid, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_2Cl\\SO_2Cl\end{cases}$, krystallisirt in feinen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkte 52°, erweist sich demnach als α-Toluoldisulfosäuredichlorid.

Durch Behandlung des Chlorides mit alkoholischem Ammoniak, entsteht das in durchsichtigen Prismen krystallisirende Amid der α-Toluoldisulfosäure; Schmelzpunkt 185°.

Wie vorauszusehen, hat sich somit durch Einwirkung von Toluoldämpfen auf erhitzte Schwefelsäure als Hauptprodukt dieselbe Disulfosäure gebildet, die durch Behandlung des Toluols mit krystallisirter Schwefelsäure von Forrer und ihm erhalten wurde.

In Gemeinschaft mit Hrn. G. Wyss hat R. Gnehm seine Untersuchungen über „Derivate des Diphenylamins" fortgesetzt. Es ist

[1]) Diese Berichte X, 542.

ihnen gelungen einen gelben Farbstoff, Tetranitrodiphenylamin, zu bereiten; aus Tetrabromdiphenylamin konnte durch Einwirkung von Salpetersäure eine gut charakterisirte Verbindung erhalten werden, welcher nach der Analyse die Formel $NC_{12}H_6Br_3(NO_2)_2$ zukommt. Das Tetranitrodiphenylamin liefert ein eigenthümliches Reductionsprodukt, das aber, seiner Unbeständigkeit halber, nicht näher untersucht werden konnte. Die Verfasser werden über ihre Versuche ausführlicher berichten.

---

331. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 187, Heft 2 u. 3.

Wreden, F. Ueber die Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen. S. 153.
Derselbe. Ueber Tetrahydroïsoxylol und die Constitution der Camphersäuren. S. 168.
Stahlschmidt, C. Ueber eine neue in der Natur vorkommende organische Säure. S. 177.
Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. d. S.:
88. Pauly, M. Ammoniakderivate des Benzophenons und Acetons. S. 198.
89. Heintz, W. Reducirende Wirkung der Knochenkohle bei niederer Temperatur. S. 227.
90. Derselbe. Zersetzung des Nitrosotriacetonamins mittelst Säuren. S. 233.
91. Derselbe. Bildung von Phoron aus Nitrosotriacetonamin. S. 250.
Teclu, Nicolae. Ueber die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Anhydrid der Wolframsäure. S. 255.
Schulz, Dr. Richard. Ueber drei Dichlorbenzoësäuren und einige Derivate des Trichlortoluols. S. 260.
Schumann, Dr. Otto. Ueber die Affinität des Schwefels und des Sauerstoffs zu den Metallen. S. 286.
Salzer, Th. Ueber Unterphosphorsäure. S. 322.
Habermann, J. Ueber eine Modification der Dumas'schen Methode der Dampfdichtebestimmung. S. 341.
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:
Borns, Dr. H. Ueber die Paradibromsulfobenzolsäure. S. 350.

II. Journal für praktische Chemie.

Bd. 5, Heft 8, 9, 10.

Jeanneret, J. Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten Pankreasfermente bni Luftabschluss. S. 353.
Nencki, M. Zur Kenntniss der Leucine. S. 390.
Carstanjen, E. Zur Kenntniss der Chinone. I. Derivate des Chinons aus Thymol und aus Campher. S. 398.
Jörgensen, S. M. Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide (Schluss). S. 418.
Thomsen, Julius. Thermochemische Untersuchungen: XXIV. Ueber Platin und Palladium. S. 435.
Kolbe, H. Zeichen der Zeit. II. S. 473.
Carstanjen, E. Ueber das Verhalten der Chinone zu neutralem schwefligsaurem Kali. S. 478.

III. Dingler's polytechnisches Journal.

Bd. 224, Heft 5.

Hörhager, J. Rostöfen für Eisenerze. S. 509.

Hunt und Sillimann. Doppelmuffelofen zur Zugutemachung silicatischer Kupfererze. S. 510.

Dillinger, Wilh. Practische Mittheilungen über die Anordnung von Gasöfen bei der Tafelglasfabrication. S. 515.

Heumann, Carl. Hochsiedendes Petroleum als Leuchtmaterial, und die Feuergefährlichkeit der Petroleumsorten des Handels (Schluss). S. 525.

Fels, J. Analyse des Sprengmittels „Diorrexin". S. 532.

Stein, W. Ueber die Erkennung künstlich gefärbter Weine. S. 533.
I. Rothwein S. 533. II. Weisswein S. 539. III. Nachweis des Alauns im Weine S. 540.

Zwei Farbreibmaschinen neuerer Construction. S. 540.

Cordillot und Mather's continuirlicher Dämpfapparat für Druckereien. S. 542.

Jüdell, G. Ueber die Methoden zum Conserviren des Fleisches. Mit Tabellenbeilage. (Fortsetzung.) S. 544.

Schnauss, J. Das unmittelbare Uebertragen von Federzeichnungen u. dgl. auf Stein mittels Kohledruck. S. 545.

IV. Atti della R. Accademia dei Lincei.

Transunti. Jasc. 6. Maggio.

Capranica. Studî chimico-fisiologici sulle materie coloranti della retina. P. 175.

Aruso e Brigidi. Intorno alle alterazioni prodotte nell'organismo dall'azione dei bromuri. P. 175.

Paternò. Sulla sordidina. P. 176.

V. Bulletin de la Société chimique de Paris.

No. 11 et 12.

Berthelot. Analyse d'un vin antique, conservé dans un vase de terre scellé par fusion. P. 530.

Berthelot. Remarques sur la présence de la benzine dans le gaz d'éclairage. P. 535.

Berthelot. Sur l'hydrate d'acétylène. P. 540.

Reboul, E., et Bourgoin, E. Électrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire. P. 545.

Lorin. L'acide oxalique déshydraté peut servir à caractériser les alcool polyatomiques. Fonction chimique de l'inosite. P. 548.

Houdart, E. Analyses des vins français. P. 551.

Lermontoff, J. Société chimiques de Saint-Pétersbourg. — Séance du 10/22 février 1877. — Correspondance russe. P. 553.

Demarçay, Eug. Sur quelques dérivés de l'éther acéthylacétique. P. 483.

Cazeneuve, Paul. Recherches sur l'hématine. P. 485.

Yvon. Contribution à l'étude des azotates de bismuth. P. 491.

Gautier, A. Sur l'œnotannin ou tannin du vin. P. 496.

Rayman, Bohuslaw. Sur l'aldéhyde de l'acide orthotoluique. P. 498.

Frebault, A. et Destrem, H. Action du phosphate de soude neutre sur les carbonates insolubles. P. 499.

Lermontoff, J. Société chimique de Saint-Pétersbourg. — Séance du 13/25 février 1877. — Correspondance russe. P. 501.

VI. Comptes rendus.

No. 23, 24, 25.

Saint-Claire Deville, H. Sur les densités de vapeur. P. 1256.

Wurtz, Ad. Recherches sur la loi d'Avogadro. P. 1262.

Wurtz, Ad. Sur la notation atomique. Réponse à Berthelot. P. 1264.

Berthelot. Atomes et équivalents. Réponse à Wurtz. P. 1269.
Fizeau. Observations relatives à la Communication de Berthelot. P. 1274.
Berthelot. Réponse à Fizeau. P. 1275.
Margottet, J. Sur quelques séléniures et tellurures métalliques. P. 1293.
Moissan. Etude sur les oxydes de fer. P. 1296.
Lefort, J. et Wurtz, F. Sur la préparation et la composition de l'émétine. P. 1299.

Hautefeuille, P. Reproduction de l'albite. P. 1301.
Dieulafait, L. La strontiane, sa diffusion dans la nature minérale et dans la nature vivante, à l'époque actuelle et dans la série des temps géologiques. Conséquances relatives aux eaux minérales salifères. P. 1303.

Mathieu, E. et Urbain, V. De l'affinité des globules sanguins pour l'acide carbonique. P. 1305.

Ditte, A. Observations relatives à une Note de Yvon, sur les azotates de bismuth. P. 1317.

Prunier, L. Combinaisons de la quercite avec les acides butyrique et acétique. P. 1318.

Robinet, Ed. Recherche de l'acide salicylique dans les vins et l'urine. P. 1321.
Levy, A. Dosages de l'ammoniaque contenue dans l'air et dans les eaux météoriques de Montsouris. P. 1335.

Wurtz, Ad. Sur les densités de vapeur. Réponse à Sainte-Claire Deville, H. P. 1347.

Wurtz, Ad. Sur la notation atomique. Réponse à Berthelot. P. 1349.
Gernez, D. Influence qu'exerce une action mécanique sur la production de divers hydrates dans les solutions aqueuses sursaturées. P. 1389.

Friedel, C. et Crafts, J.-M. Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc. P. 1392.

Reboul, E. et Bourgoin, E. Recherches sur le propylène normal. P. 1395.
Terreil, A. Composition d'une substance formée sur une tige de fer, altérée par les gaz d'un four Siemens. P. 1398.

Daubrée. Observations sur la formation du protoxyde de fer cristallisé dans certains fours du système Siemens. P. 1389.

Berthelot. Sur la notation de Berzélius. P. 1407.
Berthelot. Quelques observations sur le mécanisme des reactions chimiques. P. 1408.
Cloizeaux, des. Sur la forme cristalline et les propriétés optiques du protoiodure de mercure. P. 1418.

Berthelot. Remarques sur l'isomorphisme, à l'occasion de la Communication de Des Cloizeaux. P. 1420.

Friedel, C., et Crafts, J. M. Sur une méthode générale nouvelle de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc. P. 1450.

Sidot. Action réductrice du phosphore sur le sulfate de cuivre. Phosphures de cuivre. P. 1454.

Luca, de, S. Recherches chimiques sur le carbonate de plomb cristallisé, formé sur des objets trouvés à Pompéi. P. 1457.

Phipson, T. L. Observations sur quelques xanthates. Séparation du cobalt et du nickel. S. 1459.

Morel, Ch. Recherches sur le tétrachlorure de carbone et sur son emploi comme anesthésique. P. 1460.

VII. Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

Bd. IX, No. 5.

Wischnegradsky, A. Ueber die Isomerie der Amylene (Zweite Abhandlung). S. 194.

Alexeyeff, Wold. Ueber die gegenseitige Lösung von Phenol und Wasser, sowie von Amylalkohol und Wasser. S. 210.

Berichtigung.

Heft 9, Seite 936, Zeile 10 v. u. lies: „Hill" statt „Heill".

Nächste Sitzung: Montag, 9. Juli 1877.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google